Eine neue Theorie vom Bau chemischer Verbindungen.

Von

DR. C. BÜLOW,
ord. Honorarprofessor der Chemie und chemischen Technologie in Tübingen.

Mit 347 chemischen Formelfiguren.

Sonderausgabe
aus der
Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.
Herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.
Band XXV.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1919.

Inhaltsverzeichnis.

I. Kapitel.

Ueber Lösungsmittel und Lösungen.

Anstatt auf die historische Entwicklung des Begriffes „Lösung" einzugehen und die gegebenen Definitionen einer kritischen Besprechung zu unterziehen, weise ich hier nur auf die allbekannte Tatsache hin, daß van't Hoff und Arrhenius der „Lehre von den Lösungen" ihren allerwesentlichsten Inhalt gegeben haben: der erstere dadurch, daß er im Jahre 1885 eine Abhandlung veröffentlichte [1]), welche die Analogie des gasförmigen und gelösten Zustandes zum Gegenstand hatte; dem anderen aber verdanken wir (1887) die Theorie, daß alle „Elektrolyte" in wäßriger Lösung zum Teil in elektrisch geladene „Ionen" zerfallen sind, die der elektrische Strom transportiert und an den Polenden abscheidet. Die Dissoziation des gelösten Körpers steigt mit zunehmender Verdünnung, um bei sehr großer — wie beim Uebergang eines molekularen Gases in seine Bestandteile durch Wärmezufuhr — praktisch vollendet zu werden. Und endlich ist noch für die nachstehenden Erörterungen der zweite Teil des Faradayschen Gesetzes von besonderer Wichtigkeit, wonach aus wäßrigen Lösungen der Elektrolyte „durch gleiche Elektrizitätsmengen chemisch äquivalente Mengen der Ionen frei werden".

Das mag zum Verständnis des Folgenden genügen.

In einem Vortrage, den ich am 9. Juli 1915 in einer Sitzung der Tübinger Chemischen Gesellschaft gehalten habe, besprach ich zum ersten Male eingehender meine neue Lehre von der Welt chemischer Verbindungen, auf Grund der Sechswertigkeit des Sauer-

[1]) Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlinger 21, 1885.

stoffes, seiner Stellung im periodischen System entsprechend. Davon ausgehend konnte ich eine Hydrattheorie entwickeln, welche allen an sie zu stellenden Anforderungen entspricht.

In einer sehr beachtenswerten Arbeit über den Sauerstoff schrieb Paul Walden[1]) vor 14 Jahren die schwerwiegenden Sätze: „Hat schon die Lehre von der Vierwertigkeit des Sauerstoffes nahezu 40 Jahre bedurft, um in den Kreis der berechtigten und fruchtbaren Hypothesen aufgenommen zu werden, so wird die Annahme, daß der Sauerstoff auch sechswertig sein könne, vielleicht noch vermessener erscheinen. Und doch liegt nichts näher, als diese Sechswertigkeit, die für die Homologen des Sauerstoffes (Schwefel, Selen, Tellur) allgemein anerkannt wird, auch für den Sauerstoff als zulässig und der experimentellen Prüfung wert zu erklären."

Dieselbe Meinung hatte ich, ganz unabhängig von Walden, schon häufiger in der Tübinger Chemischen Gesellschaft zum Ausdruck gebracht und langsam im Laufe der Zeit zu einer weitschauenden Theorie verdichtet, deren Grundsatz in der Lehre gipfelt: Jedes Element besitzt ausschließlich und allein die ihm durch das eingehend revidierte periodische System (letzte Seite!) angewiesene Wertigkeit. Das soll heißen: es gibt, im Gegensatz zur heute herrschenden Anschauung[2]), keinen Wechsel der Valenz. Stickstoff ist immer fünf-, Sauerstoff und Schwefel sind stets sechs- und Fluor, Chlor, Brom und Jod ohne Ausnahme siebenwertig usw.

Wenn dies der Fall ist, und wenn dem Wasser ganz ohne Frage die Formel H_2O zukommt, so folgt mit zwingender Notwendigkeit, daß das Wasserstoffatom nicht, wie seither angenommen wurde, einwertig ist, sondern zum mindesten dreiwertig sein muß, der inaktiven „toten" molekularen Formel $(H\equiv O\equiv H)$ oder ihrem Mehrfachen $(H\equiv O\equiv H)_a$ entsprechend.

Die Gesamtheit vorstehender Erkenntnisse und Voraussetzungen, als unabänderliche Grundlage chemisch-wissenschaftlicher Erörterungen, übertrage ich zunächst auf das gemeinste, deswegen aber auch wieder

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **35**, 1768 (1902).

[2]) Ladenburg, Entwicklungsgeschichte der Chemie, 4. Aufl., S. 319. „Den Anhängern der Theorie vom Wechsel der Valenz fällt aber die Aufgabe zu den Wechsel des Sättigungsvermögens zu erklären, oder doch die Bedingungen festzusetzen, welche diese Aenderung in den Eigenschaften der Elemente bewirken, wenn anders ihre Hypothese den Namen von Theorie verdienen soll. Aber gerade nach dieser Richtung hin ist noch wenig geschehen, und das Wenige läßt sich kaum eigentlich formulieren." (Horstmann, Theoretische Chemie S. 327 und van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie I, 3.)

wichtigste aller Lösungsmittel, das Wasser, dessen ungeheure Bedeutung für den Aufbau der anorganischen Welt nun erst in das rechte Licht gerückt werden kann.

Die drei Aggregatzustände des Wassers sind der sichtbare Ausdruck für die Verschiedenheit ihrer Molekulargröße: Wasserdampf, in seiner idealen Form, ist einmolekülig. Daran ist kein Zweifel mehr. Für das flüssige Wasser (wie für Ameisensäure usw.) ist durch kryoskopische Messungen in Toluol oder sonst bewiesen, daß es aus zwei Molekülen zusammengesetzt ist[1]), und somit müssen wir schließen, daß absolutes Eis zum mindesten aus drei oder mehr assoziierten Molekülen besteht.

Selbstverständlich enthält jeder dieser drei Aggregatzustände an bestimmten Stellen seines Systemes, bei bestimmten Temperaturen und bei bestimmtem Drucke, eine bestimmte Anzahl der anderen Arten. Im mathematischen Sinne ist der Zustand nur an seinen beiden Enden völlig einheitlich: beim absoluten Nullpunkt und bei jenen Hitzegraden von rund 2000°, wo die totale Aufspaltung von H_2O in seine Elementarmoleküle vollkommen beendet ist.

In einem sehr scharfen Gegensatz zu dieser sagen wir: „physikalisch-chemischen" Definition stehen die Anschauungen eines Teiles unserer Physiker, die sich die Aggregatzustände nach der Clausiusschen[2]) Theorie als reine energetische Bewegungsformen vorstellen.

Grundsätzlich ist nun weiter anzunehmen, daß jede Flüssigkeit, sie sei, welche sie wolle, aufzufassen ist als die Lösung eines kleinen Teiles dieser Flüssigkeit in einem größeren dieser selben Substanz. Jener erste Teil ist also denselben Gesetzen unterworfen, als wenn irgend ein anderer, mit dem Solvens nicht übereinstimmender Körper, z. B. ein Salz, vom angewandten Lösungsmittel aufgenommen wäre. Reine Lösungen verhalten sich nun aber (nach vorangestelltem Satze) so, als befänden sich die gelösten Körper bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in gasförmigem Zustande. Diese Art der Molekularspaltung löslicher Körper durch lösendes Wasser ist nun, ohne allen Zweifel, im allgemeinen eine viel idealere und übersichtlichere, als wenn die gleichen Substanzen durch Wärme in den gasförmigen Zustand übergeführt worden wären. Denn während im letzteren Falle sehr häufig eine totale

[1]) Vaubel, Theoretische Chemie 1, 122, erteilt dem flüssigen Wasser die Formel $(H_2O)_6$, die anzunehmen viel verlockendes hat.

[2]) Gesammelte Abhandlungen II, S. 236.

Zersetzung der erhitzten Substanz hervorgerufen wird, welche unrettbar das Ganze als solches zerstört, findet in Solutionen selten genug eine solch tiefgreifende Zersetzung der gelösten Materie statt. In den meisten Fällen wird sich eine besonders geeignete Spaltphase des Lösungsmittels an das Gelöste selbst oder an seine einzelnen Spaltprodukte anlagern. Die Tatsache aber erscheint am allerwesentlichsten, daß die Zerlegung der Moleküle, bei genügender Verdünnung und niederer Temperatur, auf diese einfache und konservierende Weise bis zu ihren allerletzten Dissoziationszuständen fortschreiten kann, d. h. bis zur völligen Abtrennung vorher fest verbundener Elemente aus dem Molekül der angewandten Substanz.

Die körperliche und gleichzeitig ideale Aufspaltung in verdünnten Lösungen vollzieht sich mit Leichtigkeit, wenn nicht immer bis zur letzten denkbaren Grenze, so doch bis zur sogenannten Ionenbildung und ist, praktisch wichtig, in den allermeisten Fällen ohne Schaden für den gelösten Körper durch Konzentration, d. h. durch alleinige Entfernung der lösenden Flüssigkeit, rückgängig zu machen.

Nun wissen wir mit chemisch-physikalischer Sicherheit, daß der ideale Wasserdampf nicht nur einmolekülig ist und die Bruttoformel H_2O besitzt, sondern auch, daß er bei sehr hohen Temperaturen in seine Bestandteile zerfällt. Daraus folgt, daß, unter Zugrundelegung unserer Anschauungen über die Konstitution des Wassermoleküles, zwischen diesen beiden Endpunkten H_2O und $(H_2 + O)$ die gesamte Summe der möglichen Bindungsphasen liegen muß. Ob alle denkbaren Möglichkeiten den Tatsachen entsprechen, darüber werden uns nur die Wahrscheinlichkeiten einen Anhalt geben können.

Vorher aber ist noch folgendes zu erörtern: Verändert irgend ein Körper, dem die drei Aggregatzustände an sich zukommen, seinen ersten, festen, um in den flüssigen und zuletzt in den gasförmigen überzugehen, oder umgekehrt, dann haben wir sechs verschiedene Arten der Veränderung des Aggregatzustandes anzunehmen, wovon je zwei als entgegengesetzte Prozesse zusammengehören:

1. Die festen Körper werden tropfbar-flüssig: Schmelzen.
2. Die tropfbar-flüssigen werden fest: Erstarren.
3. Die tropfbar-flüssigen werden gasförmig: Verdampfen oder Vergasen.
4. Die gasförmigen werden tropfbar-flüssig: Kondensation.

5. Die festen werden gasförmig: Direktes Verdampfen ohne Verflüssigung.

6. Die gasförmigen werden fest: Sublimation.

Für uns kommen in erster Linie die Uebergänge 3 und 4 in Betracht.

Es ist selbstverständlich, daß beim Uebergang von flüssigem Wasser in Dampf und von Dampf in Wasser die beiden Aggregatzustände in reichlicher Mischung vorhanden sind, und umgekehrt: bei 99° werden zweifelsohne sich mehr zweimolekülige „flüssige" als einmolekülige „gasförmige" H_2O vorfinden. Im ersten Falle haben wir feuchten Dampf, im zweiten dampfhaltiges Wasser. Diese Zustände müssen für die ersten grundlegenden Betrachtungen außer acht gelassen werden, da sie, wie man sieht, schon recht kompliziert liegen. Am einfachsten sind die Verhältnisse an jenem äußersten Ende der Temperaturerhöhung gelagert, wo alle Wassergasmoleküle in die beiden Elemente zerfallen sind. Hier, bei einer Hitze von mehr als 2000°, ist aus dem ursprünglichen „Wasserdampf" äquimolekulares Knallgasgemisch geworden, welches, entsprechend erniedrigt, zwischen bestimmten Punkten, den physikalischen Bedingungen entsprechend, unter Entwicklung von Wärme, sich wieder in gasförmiges Wasser zurückverwandelt.

Die Steigerung der Temperatur, **als Massenwirkung** gedacht, ist es also gewesen, welche die Zerlegung der Moleküle zustande gebracht hat. Wie ich an anderer Stelle zeigen werde, kann man die gesamten Erscheinungen der Wärme heute mit derselben Leichtigkeit erklären, wenn man in ihr nicht, der thermodynamischen Theorie entsprechend, eine Bewegungsform sieht, sondern die Wärme als ein ungemein reaktionsfähiges, stöchiometrischen Gesetzen unterworfenes Element auffaßt. Hier mag es genügen, wenn ich sie ganz allgemein als ein zu jeder chemischen Reaktion notwendiges, bestimmtes, meßbares „Wärmequantum" betrachte. Es soll in seinen allerkleinsten und doch verschieden großen Aeußerungen als „Thermon" bezeichnet werden, dem als Zeichen bestimmter Variabilität der Index desjenigen Elementes, mit dem es verbunden ist, angehängt werden muß.

Das heißt also: Vereinigt sich Wasserstoff mit einer ihm äquivalenten, sinngemäßen Wärmemenge, so ist das chemisch zu bezeichnen durch den allgemeinen Ausdruck: H th, mit einem noch anzuhängenden Zeichen, welches im Sinne thermochemischer Forschungen aussagt, wieviel Wärmequanten an die Stelle der nacheinander

freigewordenen Valenzen des mit ihm vorher „atomistisch“ verbundenen Elementes getreten sind. Würde es das freie dreiwertige Element Wasserstoff geben, so müßte dieser Zustand chemisch ausgedrückt werden durch: Hth_3, und ganz ebenso wäre das sechswertige Sauerstoffatom energetisch zu bezeichnen durch: Oto_6. to_1 bis to_6 sind verschieden groß.

Nun ist aber bekannt, daß wir durch weitere Wärmezufuhr zum Wasserstoffgas sein aus zwei Atomen bestehendes Molekül bis jetzt nicht in seine Atome zu zerlegen vermochten, denn „wennschon nach Hugo Kaufmann[1]), die Theorie selbstverständlich die Möglichkeit hat, anzunehmen, daß bei extrem hohen Temperaturen das Wasserstoffgas nur noch einatomig ist, so muß doch zugestanden werden, daß bei den bis jetzt erreichten Temperaturen kaum auf eine beginnende Dissoziation der Wasserstoffmoleküle geschlossen werden darf“. Von anderen Elementen, wie vom Jod, wissen wir dagegen genau, daß sein aus zwei Atomen bestehendes Molekül bei etwa 1500° vollständig in seine Teilstücke zerfallen ist. Diese Tatsachen besagen: bei der Lostrennung des Wasserstoffes vom Sauerstoff sind nur diejenigen Valenzen durch **Wärmemoleküle** abgesättigt worden, welche vorher mit ihm verbunden waren. Das „höchstthermonisierte“ Wasserstoffmolekül bekommt dadurch den chemischen, konstitutionell-energetischen Ausdruck: $[th_2{=}H{-}H{=}th_2]$, entsprechend der bekannten Tatsache, wonach „die bei einer Verbindung oder Zustandsänderung freigewordene Wärme, bei der Zerlegung oder der Rückkehr in den ursprünglichen Zustand wieder verbraucht wird oder umgekehrt.“ Dieser Satz wurde ja im Jahre 1840 von Hess in eine andere, für die praktische Chemie sehr wichtige Form gebracht: „Die einem chemischen Vorgang entsprechende Wärmeentwicklung ist dieselbe, ob der Vorgang in verschiedenen Abteilungen oder auf einmal durchlaufen wird.“

Da auch Sauerstoff unter den gleichen Umständen zweimolekülig ist, so müßte ihm, weil je ein Atom mit zwei H verbunden war, die Konstitutionsformel: $[to_4{\equiv}O{=}O{\equiv}to_4]$ zuerteilt werden. Das durch Aufspalten von Wasser erzeugte Knallgasgemisch ist als solches chemisch-energetisch zu schreiben: $(2\,[th_2H{-}Hth_2] + to_4O{=}O{-}to_4)$. Es ist umgeben oder eingebettet von der ganzen Summe überschüssig zugegebener Wärme. Dieser Zustand ist mut.

---

[1]) Hugo Kaufmann, Die Valenzlehre 1911, S. 30. V. Meyer, Ber. **13**, 2019 (1880). W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 626 (1903).

mut. dem der Lösung eines Salzes in Wasser direkt vergleichbar.

Aus der eingeklammerten Formel aber folgt der unsere heutigen Anschauungen stark beeinflussende Grundsatz:

Elemente sind chemische Verbindungen bestimmter Wärmequanten mit den im periodischen System genannten Grundstoffen. Diese Quanten sind es, welche die Möglichkeit chemischer Reaktion bedingen, wobei entsprechende Mengen Wärme in Freiheit gesetzt werden[1]).

In einer wäßrigen, äußerst verdünnten Chlornatriumlösung ist das Salz praktisch vollkommen in die Ionen Chlor und Natrium gespalten. Jedes dieser Ionen ist, dem Begriffe der Lösung entsprechend, gleichmäßig im Lösungsmittel verteilt. Es schwimmt in ihm in fast mathemathisch genau innegehaltenen Abständen zu den anderen Ionen, d. h. in einer mittelwertigen Regelmäßigkeit, welche nur durch Abänderung der Bedingungen geändert werden kann. Die dauernde Phase bedingt einen Zustand der Ruhe, dem energetischen Ausdruck[2]): $\Delta U = 0$ entsprechend. Die Lösung schläft. **Verdampft** man das Lösungsmittel durch überschüssig zugeführte Wärme, so beginnt das neue bewegliche Leben. Die Ionen kommen in lebhafte Bewegung, nähern sich mehr und mehr, um sich den neuen statischen Bedingungen anzupassen, und das geht unter Arbeitsäußerung weiter und weiter, bis sie so nahe gekommen sind, daß die Wiedervereinigung zum nichtdissoziierten Salzmolekül stattfinden kann. Diejenige Kraft, ich nenne sie Valenzenergie, welche die Atome Chlor und Natrium zur Vereinigung zwingt, ist dann also um ein bestimmtes Differential größer, d. h. stärker geworden als die andere, welche sie bis dahin mechanisch auseinanderhielt; denn rein mathematisch genommen steht ja, unter sich gleichbleibenden Bedingungen, die Summe der dissoziierten Salzmoleküle in einem unabänderlichen Zahlenverhältnis zur Summe der Lösungsmittelmoleküle. Jegliche Vergrößerung oder Verkleinerung der letzteren bedingt einerseits Dissoziation oder aber, im entgegengesetzten Falle, Wiedervereinigung der dissoziierten Moleküle. Wie wir wissen, spielt bei allen diesen Vorgängen immer die Wärme eine hervorragende Rolle. Bei einer Temperatur a der Flüssigkeit, dem Volumen v ent-

[1]) Man denke an die Identität der Neutralisationswärme ein und derselben Base mit verschiedenen Säuren und umgekehrt (Ladenburg, l. c. 352).

[2]) Max Planck, Ueber neuere thermodynamische Theorien 1912, S. 5.

sprechend, verteilt sich wiederum in absoluter Regelmäßigkeit, zwischen der gesamten Summe der in dem Flüssigkeitsvolumen vorhandenen Moleküle des gelösten Körpers und des Lösungsmittels auch noch eine diesem a · v entsprechende Menge der leicht beweglicher Wärmequanten, „Thermonen" b, deren Anzahl ein mitbestimmender Faktor für die maßgebende Größe der Entfernung der dissoziierten Salzmoleküle ist. Steigert man die Temperatur durch die Massenwirkung von im Ueberschuß zugeführten Thermonen, d. h. vergrößern wir die Gesamtmasse und den Wert des Lösungsmittels a · v + b, dann wird dadurch natürlich die Entfernung der Moleküle des gelösten Körpers und die ihrer Ionen entsprechend vergrößert. Die Wärmezufuhr hat in erster Linie die weitere Vergrößerung der Dissoziation zur Folge.

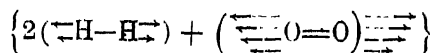
Fallende Temperatur, d. h. Wegnahme von labilen Thermonen, ist der inneren Bedeutung nach nichts anderes als eine Verdunstung des flüchtigsten der beiden gemischten Lösungsmittel: Wasser (a · v) und Wärme (b). Beide, in richtigen Mengen gepaart, wirken fast ausnahmslos als dasjenige Gemisch, welches als das gebräuchlichste der natürlichen und künstlichen Solventien, die größte Lösungs- und Spaltungswirkung ausüben kann. Diese erkenntnistheoretischen Schlüsse wollen wir übertragen auf die oben gewonnene „Knallgasphase".

Was haben wir unter diesem oder, besser gefragt, ganz allgemein unter einem „Gase" im weitesten Sinne zu verstehen? Nichts anderes als eine Lösung des genannten „Gases" in einem Ueberschuß von Wärme. In ihr sind, genau wie in einer wäßrigen Lösung, die gelösten Moleküle im Zustand $\Delta U = 0$ absolut gleichmäßig durch das ganze Volumen verteilt. Jede Aenderung des Zustandes — Wegnahme oder Vermehrung der additiven „Lösungsthermonen" — hat eine Aenderung der symmetrischen Lagerung der Moleküle zur Folge, die nach dieser oder jener Richtung ihre Kreise in Form von Molekularbewegung ziehen muß.

Bei dieser Betrachtungsart ist indessen ganz besonders hervorzuheben, daß derjenige Teil der Wärme, welchen ich als „Lösungswärme" des Gases in meinem Sinne auffasse, **labile,** angelagerte, nicht stabile oder latente Wärme ist; denn **die** ist eine **chemisch fest gebundene** und kann dementsprechend **nur** durch chemische Umsetzungen eliminiert werden. Die latente Wärme aber ist in ihrer Wirkungsweise dem Lösungswasser an die Seite zu stellen.

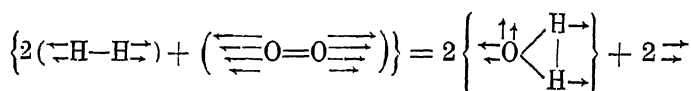
Um diese Differenz zweifelsfrei zu erkennen, will ich durch ein Beispiel den Unterschied klarlegen: Destilliert man wäßrige Schwefelsäure, so bedarf es starker überschüssiger Wärmezufuhr (Massenwirkung), um die bei bestimmtem Druck konstant bei etwa 320° siedende „konzentrierte Schwefelsäure“ zu erhalten. Dieses dann erkaltete Präparat sei *beliebig lange Zeit im energetischen Ruhezustand* aufbewahrt worden. Mischt man sie jetzt mit bestimmten Mengen Wasser, so wird die in der Vergangenheit, d. h. zur Zeit der Darstellung hineingesteckte Wärme, die als stabile oder latent gebundene zu bezeichnen ist, in entsprechender Menge wieder herausgeholt, und zwar zum Teil als labile Wärme, die *nunmehr* durch unsere Meßinstrumente der Beobachtung, *der sie sich* **vorher** *entzog*, unterworfen ist. Also ist in diesem Falle *Wärme durch Wasser ersetzbar* und umgekehrt, stets aber nur, ähnlich (!) wie bei den chemischen Elementen, in bestimmten, *von Fall zu Fall sich gleichbleibenden Proportionen.*

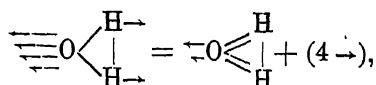
Hier, an dieser Stelle will ich jedoch im Interesse der Kürze bei den meisten der folgenden chemischen Umsetzungen von rein energetischen Formulierungen absehen und an die Stelle, wo Wärme stehen sollte, nur einen verschieden langen Pfeil (→) setzen, während die *restierenden* Valenzen, welche die Bindung mit einem zweiten oder mit mehreren der bekannten Elemente des periodischen Systemes kennzeichnen, mit dem gewöhnlichen Valenzstrich versehen werden sollen. Demnach kann man zur Vereinfachung des weiter vorstehenden Ausdruckes: $(2\,th_2H{-}Hth_2 + to_4O{=}Oto_4)$ den folgenden setzen:

$$\left\{2(\leftrightarrows H{-}H \rightleftarrows) + \left(\overset{\longleftarrow}{\underset{\longleftarrow}{\leftleftarrows}} O{=}O\right)\overset{\longrightarrow}{\underset{\longrightarrow}{\rightrightarrows}}\right\}$$

Das aber heißt: Vier *der Valenzen* des Wasserstoffdoppelmoleküls sind mit je zwei sich einander nicht gleichen Wärmequanten verbunden, die beiden Wasserstoffatome unter sich mit der einen restierenden allerstärksten, der Sauerstoff aber haftet mit seinen beiden stärksten atomistischen Bindungen an einem zweiten gleichen Atom, während die je *vier übriggebliebenen Wertigkeiten mit Wärmestoff im obigen Sinne abgesättigt sind.*

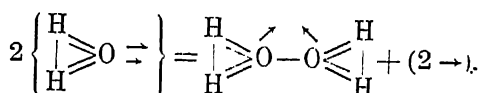
Bei jenem scharf erkennbaren Temperaturintervall, wo das Knallgasgemisch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sich zu *dem einmoleküligen Wasserdampf* vereinigt, wird nur ein ganz bestimmter *Anteil* der gebundenen Thermonen (Wärmequanten) in Freiheit gesetzt, während sich zu gleicher Zeit die dadurch freigewordenen Valenzen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs sofort mit-

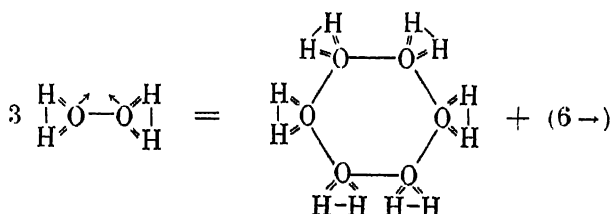
einander zum festeren Molekül vereinigen. Natürlich können ni(die gesamten, in der vorangehenden Phase vorhandenen latent Wärmemengen schon an dieser Stelle in Freiheit gesetzt word sein; denn beim Uebergang von Dampf in Wasser und von Wass in Eis finden wir ja noch wieder fest gekennzeichnete Punkte, b denen abermals Wärme in Freiheit gesetzt wird. Folgli muß hier, an jener oben gekennzeichneten Stelle, noch soviel Wärm stoff latent gebunden bleiben, daß er in den genannten späteren Zei punkten, wo die Temperatur die geeignete Erniedrigung gefund(hat und seine weitere Abspaltung beim Uebergang vom höheren den niederen Zustand erfolgt, durch chemische Gleichungen zum Au. druck gebracht werden kann. Der Uebergang von Knallgas in Wasse dampf bei Explosionstemperatur wäre demnach in minimo durch d energetische Gleichung

$$\left\{2(\leftrightarrows H-H \rightleftarrows) + \left(\equiv\!\equiv O=O \equiv\!\equiv\right)\right\} = 2\left\{\overset{\uparrow\uparrow}{\leftrightarrows O}\!\left\langle \begin{matrix} H\rightarrow \\ | \\ H\rightarrow \end{matrix}\right.\right\} + 2\rightleftarrows$$

zu beformeln. Dann aber würden zweimal zwei — allerdings die wert vollsten — von den latent gebundenen Thermonen des Wasserstoffe in Freiheit gesetzt worden sein, was vielleicht (?) zu wenig ist in Hinblick auf die die Vereinigung von H_2 und O begleitenden Erschei nungen. Eine weitere Kondensation, unter Austritt neuer Wärme quanten, entspricht außerdem einer verstärkten inneren Befestigung des Molekularbaues, die ihre rechte Charakterisierung nur dann erhalten kann, wenn sich die verschiedenartigen Atome des Moleküls inniger miteinander verketten. Das würde seinen chemischen Ausdruck finden durch:

$$\equiv\!\equiv O\left\langle \begin{matrix} H\rightarrow \\ | \\ H\rightarrow \end{matrix}\right. = \leftrightarrows O \lessgtr \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + (4 \rightarrow),$$

und diese Formel bringt denn auch erst die ganze Summe der so überaus wichtigen Eigenschaften des einmoleküligen H_2O-Gases ins rechte Licht; denn sie zeigt, daß in ihr noch zwei latente Wärmequanten vorhanden sind, denen das Molekül sein Leben, seine Aktivität verdankt.

Wird aus H_2O-Gas flüssiges Wasser, so werden wiederum, wie bekannt, latent gebundene Thermonen frei; denn die Umwandlung des ersten in den [illegible]

$$2\left\{\begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix}\!\!>\!O \rightleftarrows\right\} = \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix}\!\!>\!O-O\!<\!\begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} + (2\rightarrow).$$

Auch bei dieser Reaktion kann noch nicht das ganze vorhandene Wärmequantum verbraucht werden, weil ja beim Uebergang von Wasser in Eis noch ein letztes Mal latente Wärme abgespalten wird, damit aus dem zweimoleküligen flüssigen Wasser das drei- oder mehrmolekülige feste Eis entstehe. Die Umwandlung in letzteres ist durch die Gleichung:

$$3\ \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix}\!\!>\!O-O\!<\!\begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} = \begin{matrix} & H_2O & - & OH_2 & \\ / & & & & \backslash \\ H_2O & & & & OH_2 \\ \backslash & & & & / \\ & H_2O & - & OH_2 & \end{matrix} + (6\rightarrow)$$

oder ähnlich zu formulieren.

Wenn wir uns von diesen in erster Linie zu erörternden Gasgemischbetrachtungen zu **denjenigen Vorgängen wenden,** welche sich im Lösungsmittel Wasser abspielen müssen, so kommen wir zu den folgenden neuen und wichtigen Ergebnissen:

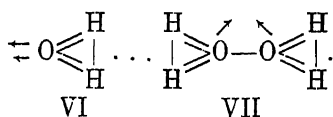
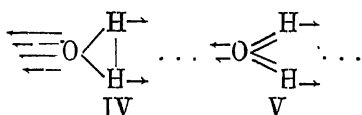
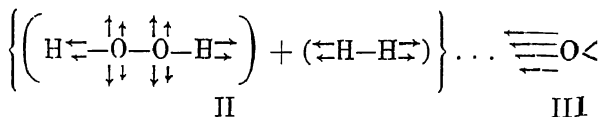
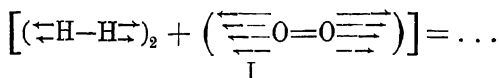
Das Wasser unterliegt, wie schon erwähnt, denselben Gesetzen, wie sie für verdünnte Salzlösungen aufgestellt worden sind. Sowie Chlornatrium nicht nur bei höherer Temperatur dissoziiert und in seine Elemente Chlor und Natrium zerfällt, sondern sich in genau gleicher Weise in wäßriger Lösung in die Ionen Chlor und Natrium spaltet, so zerlegt sich auch ein Teil des Wassers selbst; denn man hat es aufzufassen als eine Lösung von Aqua in ihm. Dabei ist beständig die vorstehend scharf hervorgehobene Tatsache zu berücksichtigen, daß die Lösung als solche nicht nur weit milder wirkt als die Hitze, sondern vor allen Dingen eine gründlichere, ausgiebigere und weitergehende Aufspaltung besorgt, als das die letztere überhaupt zu tun vermag. Sie arbeitet roher, das Lösungsmittel feiner, mehr im künstlerischen Sinne. Deswegen dürften wir auch hier Zerlegungsphasen finden, welche wir dort nicht antreffen. Von diesem Gesichtspunkt aus müssen deshalb noch einmal die verschiedenen

in Lösung durchlaufen kann. Das läßt sich kurz ausd
die folgenden Formulierungen, wobei ich von vornherei
symmetrische ausschalte:

$$\left[(\leftrightarrows H-H \rightleftarrows)_2 + \left(\equiv O=O \equiv\right)\right] = \ldots$$
I

$$\left\{\left(H\leftrightarrows-\overset{\uparrow\uparrow}{\underset{\downarrow\downarrow}{O}}-\overset{\uparrow\uparrow}{\underset{\downarrow\downarrow}{O}}-H\rightleftarrows\right) + (\leftrightarrows H-H\rightleftarrows)\right\} \ldots \equiv O<$$
II III

$$\equiv O\langle\begin{matrix}H\rightarrow\\ |\\ H\rightarrow\end{matrix} \quad \ldots \quad \leftrightarrows O \lessgtr \begin{matrix}H\rightarrow\\ \\ H\rightarrow\end{matrix} \ldots$$
IV V

$$\leftrightarrows O \lessgtr \begin{matrix}H\\ |\\ H\end{matrix} \ldots \begin{matrix}H\\ |\\ H\end{matrix} \gtrless \overset{\nearrow}{O}-\overset{\nwarrow}{O} \lessgtr \begin{matrix}H\\ |\\ H\end{matrix}.$$
VI VII

Lösungsphase I nenne ich die „e l e k t r o l y t i s c h e“; d
daß der elektrische Strom **nur** die durch d
schon getrennten Elementarmoleküle zu tran
haben würde, um sie in äquimolekularen Mengen a
troden abzuspalten. Sie ist in reinem Wasser, das bei
Strom so gut wie nicht leitet, wenn wir den Satz umk
auch so gut wie nicht vorhanden. Wir sind demnac
Phase I = 0 zu setzen. Phase II ist die „h y d r o l y t i s c h
auch sie noch E l e m e n t a r s p a l t u n g zeigt, aus dem gle
verschwinden muß. III, IV, V und VI erscheinen zun
berechtigt, während VII als „flüssiges“ Wasser, nahe den
(nach oben und unten) ja nicht mehr für die g a s f ö r m i g
in Frage kommt. Je näher die Temperatur des le
L ö s u n g s m i t t e l, dem Siedepunkt zu liegt, je mehr d
IV, V und VI können in ihm vorhanden sein, unter d
Beschränkung, daß diejenige Phase, welche d
schlossenen Zustande am nächsten liegt, des
ohne allen Zweifel, nur in allergeringster Menge vor
kann. Im experimentellen Sinne fällt also auch die
Phase III, ihrer Kleinheit wegen, fort, so daß nur n

führt, so ist sie selbstverständlich, in Vergleich mit Phase IV, so überwiegend vorhanden, daß nach dem Massenwirkungsgesetz virtuell in den meisten Fällen nur VI in Frage kommen wird, seltener V und IV (komplexe Verbindung), die natürlich leicht ineinander übergehen.

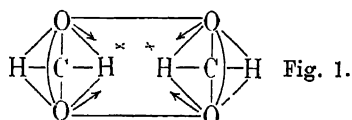
Diesen zweiwertigen, monomolekularen Energiezustand, dessen Existenz so lange außer Frage steht, als das van't Hoffsche Gesetz seine Gültigkeit behält, nenne ich **„Aquan“**. Er ist es, welcher dem Wasser als Lösungsmittel eine bis dahin ungeahnte Bedeutung und ihm als solches die ihm gebührende hohe Stellung einräumt, welche es für Entstehen und Vergehen, Leben und Tod im Weltenwerden und Weltensterben hat.

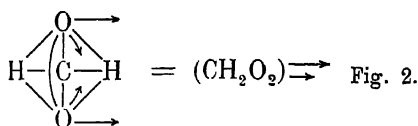
Wir waren seither gewohnt, das Wasser als eine durchaus, oder doch so gut wie inaktive Substanz anzusehen, die nur bei hydrolytischen Spaltungen eine Rolle gespielt hat. Durch den neuen Aquanbegriff, als unmittelbare Folge **der Annahme der Sechswertigkeit des Sauerstoffes,** hat es eine neue und genetische, schaffende Bedeutung bekommen, und alte Schöpfungsgeschichten bekommen neuen chemischen Sinn. Denn Aquan gehört, wie wir in Weiterentwicklung der neuen Lehre sehen werden, zu den aktivsten aller chemischen Verbindungen. Dazu kommt, daß es fast überall in der Welt vorhanden ist, und wo es fehlt, da leidet sie und neigt zum Sterben und zum Tode.

Wenden wir uns zurück zu dem gewonnenen Ergebnis, so können wir aus ihm in deduktivem Sinne den Lehrsatz ableiten:

In **jedem** Lösungsmittel gibt es eine einmolekülige „mehrwertige“ Phase, welche durch Kuppelung mit sich selber jenes bildet, so wie es umgekehrt aus ihm durch Dissoziation entstanden ist. Sie verleiht ihm seine Bedeutung, die darin besteht, daß sie nicht nur mit dem zu lösenden Körper in chemische Verbindung tritt, sondern ihn auch, den Wärmequanten ähnlich, in seine feinsten Teile aufzuspalten vermag. In den meisten Fällen ist diese den Solventien ihre Bedeutung verleihende Phase zweiwertig. Ich will sie wörtlich dadurch bezeichnen, daß ich dem Namen des Lösungsmittels die Endung ... an anhänge.

die des Benzols zum „Benzolan" usw. Diese neuen Begriffe konstruktiv zu formulieren. Ich beginne mit dem zuerstgenann Daß Ameisensäure und die größere Zahl seiner Homologen Flüssigkeit zweimolekülig sind, ist schon längst mit Sicl heit festgestellt. Im Sinne meiner Theorie, deren Begründung organische Körper an anderer Stelle erfolgt, bekommt die Ameis säure die Konstitutionsformel:

Fig. 1.

aus der sich ohne Schwierigkeit und unter Zugrundelegung des V stehenden das zweiwertige, monomolekulare „Formican" als

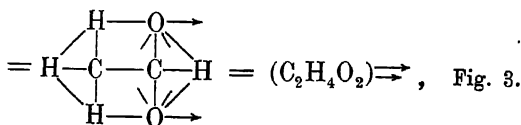
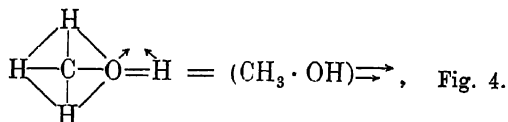
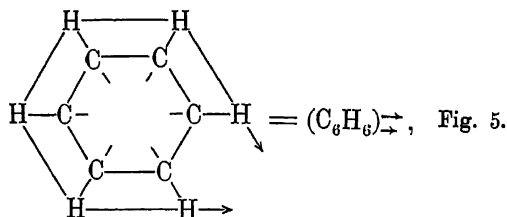
$= (CH_2O_2)\rightrightarrows$ Fig. 2.

entwickeln läßt. Analog sind: „Acetican"

$= (C_2H_4O_2)\rightrightarrows$, Fig. 3.

„Methylalkoholan":

$= (CH_3 \cdot OH)\rightrightarrows$, Fig. 4.

„Benzolan":

$= (C_6H_6)\rightrightarrows$, Fig. 5.

usw. zu charakterisieren.

E i n e S u b s t a n z **löst** s i c h **nur dann** i n e i n e m „L ö s u n g s-m i t t e l“, w e n n d e s s e n „S o l v e n s a n e“ s i c h m i t i h m, m i t s e i n e n I o n e n o d e r m i t s e i n e n e l e k t r o l y t i s c h e n P h a s e n z u v e r b i n d e n v e r m ö g e n. Diese Bildung vollzieht sich im Sinne chemischer Gleichungen und in primärer Reaktion unter Abspaltung einer entsprechenden Menge latent gebundener Wärmequanten.

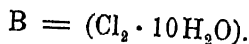
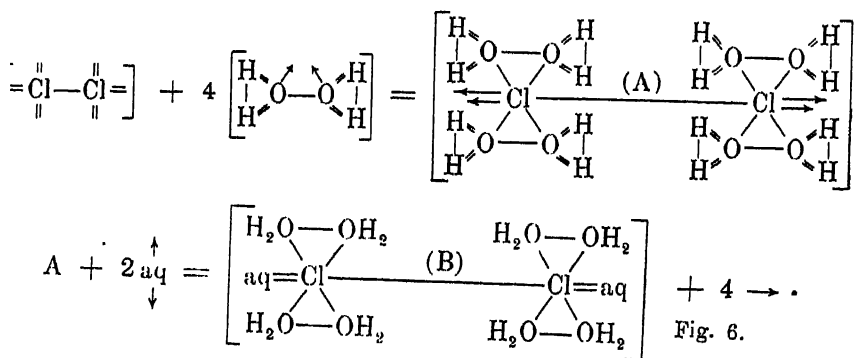
Ich beginne mit der Lösung zweiatomiger Gase in Wasser, unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß durch Wechselwirkung des Lösungsmittels auf den zu lösenden Körper keine „chemische Umsetzungsreaktion“ in seither gültigem Sinne stattfindet, wie etwa bei der Einwirkung von HCl auf Alkohol, wobei ein neuer Körper entsteht. Theoretisch sollten die Fälle am einfachsten liegen bei der Lösung von gasförmigen Elementen in Wasser.

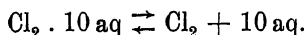
Indessen treten bei den experimentell hier zulässigen Temperaturen so leicht Gleichgewichtszustände ein, daß die Verhältnisse nicht besonders übersichtlich erscheinen. Immerhin möge als Beispiel die Lösung des Chlors in Wasser dienen. Je tiefer die Temperatur liegt, um so besser vollzieht sich die Reaktion im Sinne der Formulierungen:

$$[=\overset{\|}{\underset{\|}{Cl}}-\overset{\|}{\underset{\|}{Cl}}=] + 4\left[\begin{matrix}H & & & H\\ & O - O & \\ H & & & H\end{matrix}\right] = \left[\begin{matrix}H_2O-OH_2 & & H_2O-OH_2\\ \leftleftarrows Cl & \text{———— (A) ————} & Cl \rightrightarrows\\ H_2O-OH_2 & & H_2O-OH_2\end{matrix}\right]$$

$$A + 2\,\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{aq}} = \left[\begin{matrix}H_2O-OH_2 & & H_2O-OH_2\\ aq=Cl & \text{———— (B) ————} & Cl=aq\\ H_2O-OH_2 & & H_2O-OH_2\end{matrix}\right] + 4 \rightarrow .$$

Fig. 6.

$$B = (Cl_2 \cdot 10\,H_2O).$$

Die Sachlage ist hier deswegen ziemlich durchsichtig, weil es icht gelingt, durch Temperaturerniedrigung und Massenwirkung des ılors den Körper B zur Abscheidung zu bringen. Da sich B aber ıckläufig in seine Bestandteile zerlegen läßt, d. h. durch Dissoziation ıs dem größeren Molekül ein kleineres wird, so muß dieser Teil ır Reaktion e n d o t h e r m sein, während die erste die Bildung

seitig in bezug auf die „Wärmetönung" beim Lösen von Cl in Wa
Die Summe dieser Tatsachen kann man ausdrücken durch:

$$Cl_2 \,.\, 10\,aq \rightleftarrows Cl_2 + 10\,aq.$$

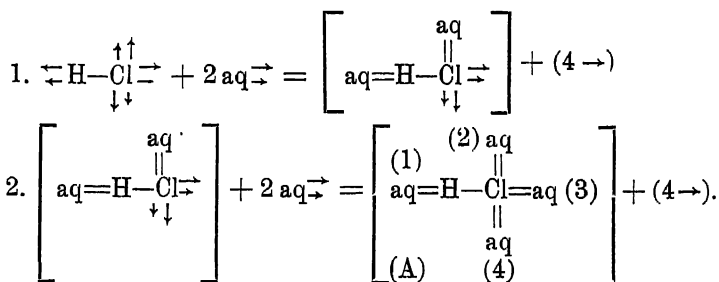
Folglich:

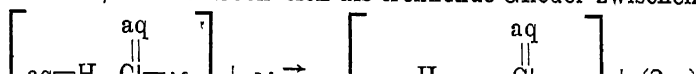
$$\frac{Cl_2 + 10\,aq}{[Cl_2]\,.\,[aq]^{10}} = K \text{ oder } \frac{[Cl_2 + 10\,aq]}{[Cl_2]} = K,$$

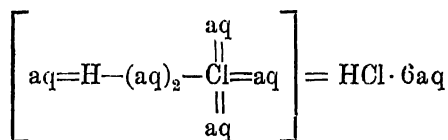
weil man aq im Nenner wegen der verhältnismäßig sehr großen M
des Lösungsmittels als konstant ansehen kann. D. h.: Ist bei gle
bleibendem Volumen und der geeigneten niederen Temperatur C
in genügendem Ueberschuß, so muß die Abscheidung des bekan
Chlorhydrates erfolgen.

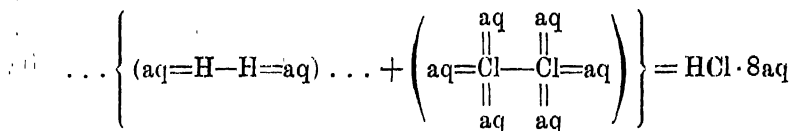
2. Monomolekulares Chlorwasserstoffgas, dem im Bül
schen Sinne die Formel $\leftrightarrows H{-}\overset{\uparrow\uparrow}{\underset{\downarrow\downarrow}{Cl}}\rightleftarrows$ zukommt, „löst" sich mit außerord
licher Leichtigkeit und unter starker Wärmeentwicklung
Wasser, und zwar deshalb, wie uns jetzt klar geworden ist,
die Summe der acht in ihm vorhandenen latenten Thermonen n
einander abgespalten und durch vier Aquane ersetzt werden k
Das ist auszudrücken durch die Konstitutionsgleichungen:

$$1.\ \leftrightarrows H{-}\overset{\uparrow\uparrow}{\underset{\downarrow\downarrow}{Cl}}\rightleftarrows + 2\,aq\rightleftarrows = \left[aq{=}H{-}\overset{aq}{\overset{\|}{\underset{\downarrow\downarrow}{Cl}}}\rightleftarrows \right] + (4 \rightarrow)$$

$$2.\ \left[aq{=}H{-}\overset{aq}{\overset{\|}{\underset{\downarrow\downarrow}{Cl}}}\rightleftarrows \right] + 2\,aq\rightleftarrows = \left[\begin{matrix} (1) & & (2)\,aq & \\ & & \| & \\ aq{=}H{-} & & Cl{=}aq\ (3) & \\ & & \| & \\ & & aq & \\ (A) & & (4) & \end{matrix} \right] + (4 \rightarrow).$$

Körper (A) ist die letzte der reinen Lösungsphasen, in wel
durch Aquane noch nicht die H—Cl-Bindung (wir wollen den Na
„Molekularbindung" beibehalten) aufgehoben worden ist. Das
sich nur durch Massenwirkung bewerkstelligen. Vergrößert r
bei einer gegebenen Anzahl von HCl-Molekülen die
zahl der Aquane durch Vergrößerung des Lösungsmit
volumens, dann überwinden sie die letzte Valenzkraft, welche H un
zusammenhält, und schieben sich als trennende Glieder zwischen be

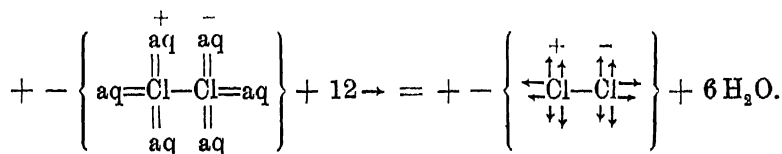
$$\left[\ldots H \ \overset{aq}{\overset{\|}{Cl}} \ldots \right] \ldots \rightarrow \left[\ldots H \ \overset{aq}{\overset{\|}{Cl}} \ldots \right] \ldots$$

Das ist nach der additionellen die erste der aufspaltenden ?hasen, welcher

$$\left[\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\quad aq \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ aq{=}H{-}(aq)_2{-}Cl{=}aq \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad aq \end{array}\right] = HCl \cdot 6aq$$

ınd endlich die „elektrolytische“ Totalspaltung in

$$\ldots \left\{ (aq{=}H{-}H{=}aq) \ldots + \left(\begin{array}{c} \quad aq \quad aq \\ \quad \| \quad\;\; \| \\ aq{=}Cl{-}Cl{=}aq \\ \quad \| \quad\;\; \| \\ \quad aq \quad aq \end{array} \right) \right\} = HCl \cdot 8aq$$

olgt. Sie ist vollendet, wenn die Entfernung des Wasser-toffmoleküls vom Chlormolekül so groß geworden ist, aß die Kohäsionskraft der zwischen beiden liegenden Vassermoleküle die Valenzkraft, welche die Moleküle usammenbindet, um die kleinste Summe überschritten at. Was so entstanden ist, sind nun erst die **wahren onen** im Arrheniusschen und Faradayschen Sinne: Nicht ıehr einfach getrennte Elemente, die nebeneinander in der verdünnten ösung existieren sollen — eine Auffassung, die naturwissenschaftlich achzuempfinden ja nicht leicht war und ist, — sondern „aquanierte“ Moleküle, die sich von den freien Elementarmolekülen ı ihrem inneren und äußeren Verhalten so scharf unterscheiden, ie wasserfreies Calciumchlorid vom kristallisierten. Im Gegensatz um Arrheniusschen Ion sollen die neu formulierten, it gebundenen Aquanen umhüllten **„Aquonen“** heißen.

Leitet man den elektrischen Strom durch die Lösung eines Elek-olyten, so werden die „Aquonen“ von ihm zu den Elektroden trans-ɔrtiert, hier mit Thermonen beladen, wodurch die Aquane bgespalten werden, und erhalten so ihre nackte elementare Form, der sie zum Vorschein kommen.

Der chemische Vorgang ist zu formulieren durch:

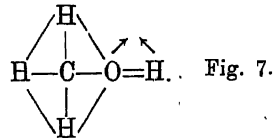
$$+ - \left\{ \begin{array}{c} \overset{+}{aq} \quad \overset{-}{aq} \\ \;\| \qquad \| \\ aq{=}Cl{-}Cl{=}aq \\ \;\| \qquad \| \\ aq \quad aq \end{array} \right\} + 12 \rightarrow\; = + - \left\{ \begin{array}{c} \overset{+}{\uparrow\uparrow} \quad \overset{-}{\uparrow\uparrow} \\ \leftrightarrows Cl{-}Cl \rightleftarrows \\ \downarrow\downarrow \quad \downarrow\downarrow \end{array} \right\} + 6\,H_2O.$$

mengen werden aus chemisch äquivalenten Mengen ‚Aquonen' die ihnen entsprechenden Elementarmengen in Freiheit gesetzt."

So erklärt es sich ohne Schwierigkeit, daß der dreiwertige Wasserstoff und das siebenwertige Chlor im Verhältnis von 1 : 1 aus der wäßrigen Lösung von Salzsäure abgeschieden werden.

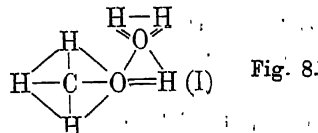
Gehen wir zum zweiten Fall der Lösung einer Flüssigkeit, z. B. Alkohol in Wasser, über. Die Sachlage ist ungemein einfach:

In allen sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten finden sich „Solvensane". Im Alkohol, wie wir S. 14 u. 32 gesehen haben, das zweiwertige „Alkoholan":

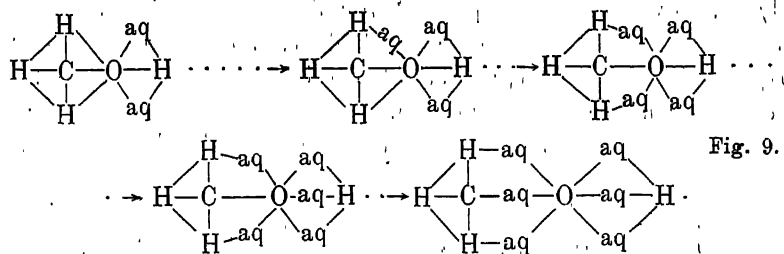
```
     /H\
    / | \ ↗ ↖
   H—C—O=H.
    \ | /
     \H/
```

Fig. 7.

Alkohol und Wasser werden mischbar, weil sich die ganze Summe der Alkoholane unter Wärmetönung absättigt. Durch Vereinigung beider Faktoren entsteht die Verbindung:

```
          H—H
      H    ≷O≶
     / \   / \
   H—C—O=H (I)
     \ | /
       H
```

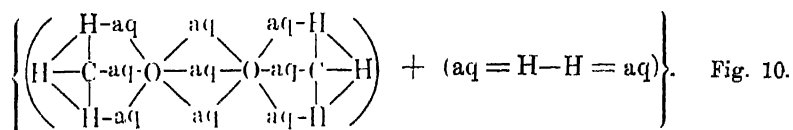
Fig. 8.

welche selbstredend durch Massenwirkung von Thermonen, wie alle aquanierten Moleküle, wieder rücklaufend zu zerlegen ist. Im allgemeinen bleibt die Hydratation, wie wir aus den Endergebnissen physikalisch-chemischer Messungen wissen, ja nicht bei diesen monoaquanierten Verbindungen stehen, sondern auf Phase I folgt

```
  H   aq          H-aq   aq         H-aq  aq
H—C—O—H  ······→ H—C—O—H  ··→ H—C—O—H ···
  H   aq          H     aq         H-aq  aq

   H-aq   aq          H—aq      aq
·→ H—C—O-aq-H ··→ H—C—aq—O—aq—H ·
   H-aq   aq          H—aq      aq
```

Fig. 9.

und endlich $=(CH_3 . OH) . 6 aq$.

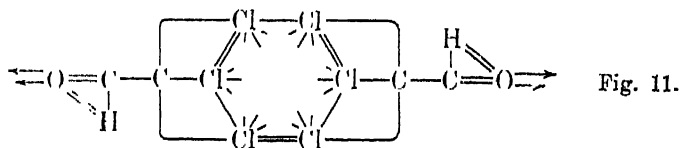
Eine weitere Lockerung des Gefüges durch direkte $\{(H_2O)=\}$-Bindung ist nicht wohl anzunehmen, da die 6-aq im allgemeinen das Maximalquantum der mit einem solchen Körper inniger verbundenen

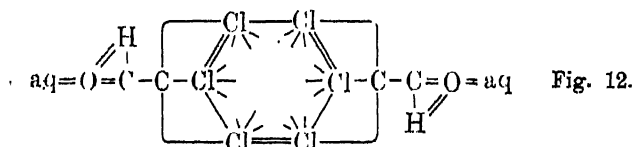
Aquane sind. Ausführlicheres werden wir bei der Besprechung des Kristallwassergehaltes einer Reihe von Salzen S. 21 ff. sehen. Des weiteren kommt in Betracht, daß solche Lösungen den elektrischen Strom nicht leiten. Daraus ist zu schließen, daß in dieser Mischung die reine „elektrolytische Phase“ nicht vorhanden sein kann. Sie würde auszudrücken sein durch:

H-aq aq aq-H
H—C-aq-O—aq—O-aq-C—H + (aq = H—H = aq). Fig. 10.
H-aq aq aq-H

Und weiter läßt sich daraus auch deduktiv folgern, daß die Hydroxylgruppe nicht, oder doch nur schwierig, zur elektrolytischen Aufspaltung durch Solvensane neigt.

Gibt man zu flüssigem Chloral $(CCl_3 . COH)_2$ Wasser hinzu, so bildet sich zuerst das schön kristallisierende Chloralhydrat, das sich dann durch Zusatz von mehr Wasser mit Leichtigkeit löst. Die Lösung „kann nur erfolgen“, wenn das Lösungsmittel sich an die zu lösende Substanz anzulagern vermag S. 15. Wie ist das zu formulieren?

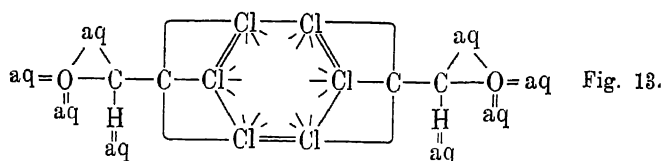
Der Vorgang zerfällt in zwei Teile: in die Bildung des Chloralhydrates und in denjenigen Körper, welcher sich unter Lösung des ersteren durch Zusatz von mehr Wasser bildet. Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß die Reaktion sich auch in rückläufiger Form vollziehen kann. Chloral = Trichloracetaldehyd : $CCl_3 . CHO$ läßt sich unzersetzt destillieren, d. h. in die gasförmige monomolekulare Form überführen. Als Flüssigkeit ist die Substanz zweimolekülig und dann durch die Konstitutionsformel:

Cl—Cl
⇐O=C—C—Cl ... Cl—C—C=O⇒ Fig. 11.
H H
Cl=Cl

auszudrücken. Dementsprechend ist Chloralhydrat:

Cl—Cl
H
aq=O=C—C—Cl ... Cl—C—C=O=aq Fig. 12.
H
Cl=Cl

welches sich seiner ungesättigten Bedingungen wegen mit Leichtigkeit

in Wasser lösen muß. Von den diesbezüglichen Bildungsmöglichkeiten greife ich nur sein Trihydrat heraus. Es ist durch

```
            aq       ┌──────Cl═══Cl──────┐          aq
           / \       │     //|\ /|\\     │          / \
aq=O───C───C──Cl<              >Cl──C───C───O=aq
   ‖   |       │    \\ \|/ \|/ //  │     |   ‖
   aq  H       └─────Cl═══Cl───────┘     H   aq
       ‖                                 ‖
       aq                                aq
```

Fig. 13.

zu beformeln.

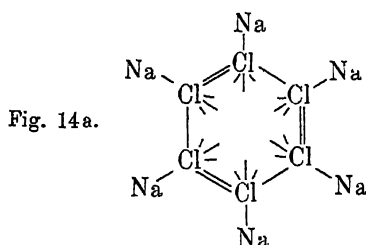
Die letzte Betrachtung dieses Kapitels führt uns zur Lösung von Elektrolyten, Salzen, Säuren und Basen, in Wasser. Ich stelle auch hier die einfachsten Dinge voran, die trotzdem schon gewisse, die Sachlage komplizierende Schwierigkeiten in sich schließen. Wir sind gewöhnt, Chlornatrium einmolekülig als NaCl zu schreiben. Diese Formel entspricht wohl seinem Dampfzustande bei hoher Temperatur, der rücklaufend über den flüssigen Aggregatzustand zu dem festen Kochsalz führt. Letzterem aber müssen wir, auf Grund neuerer Anschauungen und in Uebereinstimmung mit meiner Theorie, die Formel $(NaCl)_6$ zuerteilen. Diesem Körper liegt der sechsgliedrige „Chlorolring", ein Analogon des „Benzolringes", zugrunde, dessen freie Valenzen durch Na abgesättigt sind. Dem festen Kochsalz, welches sich durch Abspaltung von Thermonen (Wärmequanten) aus dem einmolekülligen

```
   ↑↑
Na—Cl⇄
   ↓↓
```

Fig. 14.

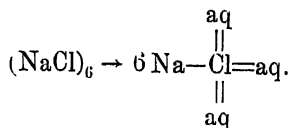
gebildet hat, kommt dementsprechend die planimetrisch pro-

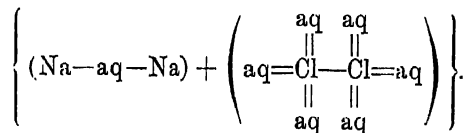
```
              Na
              |
    Na     ═Cl═       Na
      \  //   \\     /
       Cl          Cl
       |           ‖
       Cl          Cl
      /  \\       //  \
    Na     ═Cl═       Na
              |
              Na
```

Fig. 14a.

jizierte S. 204 ff. Konstitutionsformel zu. Dieser hexamolekulare Komplex, der, wie besonders hervorgehoben werden muß, der toten, inaktiven Form des Wassers entspricht, leitet den elektrischen Strom nicht. Daraus läßt sich wieder ganz allgemein folgern: Eine Substanz, die keine stabilen Wärmequanten S. 8 und keine sie vertretende Solvensanen in genügenden Mengen enthält, leitet den elektrischen Strom nicht.

Da die starre Phase Fig. 14a ganz ursprünglich im Weltenwerdegang aus gasförmigem NaCl Fig. 14 entstanden ist, so ist sie, wie alles

Lebendige, durch eine Reihe exothermer entropischer Vorgänge in die tote, reaktionslose Endform übergegangen. Soll sie ihre Auferstehung zur lebendigen rückwärts durchlaufen, so müssen ihr in Lösung die gleichen Wärmequanten oder Aquanmengen angelagert werden, welche mit ihr in einem früheren Stadium verkettet waren:

$$(NaCl)_6 \rightarrow 6\,Na{-}\overset{\overset{\textstyle aq}{\|}}{\underset{\underset{\textstyle aq}{\|}}{Cl}}{=}aq.$$

Ob diese Reaktion bis dahin eine endotherme ist oder nicht, hängt von der Substanz als solcher ab. Damit ist indessen der Reaktionsendpunkt noch nicht erreicht; denn bis zur elektrolytischen Spaltungsphase bedarf es der weiteren Anlagerung von Aquanen. Er ist abschließend zu kennzeichnen durch:

$$\left\{(Na{-}aq{-}Na) + \left(aq{=}\overset{\overset{\textstyle aq}{\|}}{\underset{\underset{\textstyle aq}{\|}}{Cl}}{-}\overset{\overset{\textstyle aq}{\|}}{\underset{\underset{\textstyle aq}{\|}}{Cl}}{=}aq\right)\right\}.$$

II. Kapitel.

Die rationelle Formulierung „kristallwasserhaltiger“ Metalldihalogenide und ihrer Doppelsalze.

Wir haben gesehen, daß diejenige monomolekulare Energieform, welche dem Aggregatzustande des Lösungsmittels am nächsten liegt, so überwiegt, daß die anderen Teile in der Gleichung

$$\frac{a}{b \cdot c \cdot d \cdot e} = K$$

in den meisten Fällen gleich Null zu setzen sind.

Dann kommt man mit Notwendigkeit zum reaktionsfähigen „Aquanmolekül“: $\leftrightarrows O \lessgtr \overset{H}{\underset{H}{|}}$, das somit zu einem besonders wichtigen Faktor der anorganischen und organischen Weltentwicklung wird.

Wesen und Wirken des chemisch verkannten und seither beiseite gedrückten Wassers erscheinen in neuem, glänzendem Lichte; denn mit Hilfe der zweiwertigen (bis sechswertigen) Aquanformel kann man nun spielend leicht eine allen Anforderungen ge-

nügende „Hydrattheorie" der Lösungen bilden, deren Aufbau, wie Svante Arrhenius sagt, „von hervorragenden Chemikern, wie von Mendelejeff, befürwortet worden ist".

Nach L. Walker[1]) kann „kein ernsthafter Zweifel dagegen erhoben werden, daß der gelöste Stoff und das Lösungsmittel häufig aufeinander einwirken. Zurzeit aber besitzen wir, ausgenommen einige wenige Fälle, keine ausreichende Theorie über die Ursache oder die Natur dieses Einflusses, die uns in den Stand setzen könnte, an jedem gegebenen Beispiel zu sagen, wie der Einfluß des Lösungsmittels am wahrscheinlichsten zu erklären ist". Und ähnlich schreibt Walter Nernst[2]): „Der Umstand, daß gerade das Wasser die ganz besondere Fähigkeit besitzt, gelöste Stoffe elektrolytisch aufzuspalten, legt die Vermutung nahe, daß bei der Ionenspaltung chemische Verbindungen mit dem Wasser eine Rolle spielen. Die Molekulargewichtsbestimmmungen geben darüber keinen Aufschluß, und ebenso sind die Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes von einer ‚Hydratation der Ionen' unabhängig. Wir stehen daher (nach den Worten des bewährten Forschers) bis heute noch vor einer offenen Frage. Von einer Hydrattheorie sind wir noch weit entfernt." Und endlich will ich noch hinweisen auf Paul Walden[3]), der klar und deutlich ausspricht, „daß zu den Fundamentalproblemen die Chemie der Lösungen gehört. Ihre Rolle ist gleich bedeutsam für die reine Chemie wie für die Technik und für die Vorgänge der belebten und unbelebten Natur; ihre ‚Erklärung' aber gehört zu den schwierigsten und höchsten Aufgaben der Chemie"[4])

---

[1]) L. Walker, Physikalische Chemie, S. 212.

[2]) Theoretische Chemie, S. 534: Zur Hydratbildung.

[3]) Paul Walden, Die Lösungstheorie in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge, Sammlung chem.-techn. Vorträge. Bd. 15, S. 278.

[4]) Im selben Sinne äußern sich Alex. Smith, Allgemeine und anorganische Chemie 2. Aufl., S. 97: „Löslichkeit rührt wahrscheinlich von chemischer Wechselwirkung des gelösten Körpers mit dem Lösungsmittel her." W. Ostwald, Allgemeine Chemie 2, S. 801: „Aus dem Umstande, daß eine wäßrige Lösung von Schwefelsäure den Gefrierpunkt der Essigsäure in geringerem Maße erniedrigt, als der Gesamtzahl der zugefügten Moleküle entspricht, scheint hervorzugehen, daß die Ionen mit einer Anzahl Wassermolekeln zu einem Ganzen verbunden sind, und daß der Ionenprozeß ein Hydratationsprozeß ist S. 17." Derselbe, ebenda 21 S. 705: „Das Wasser nimmt in bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische Lösungen zu bilden oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete Stellung ein, welche keinem Stoffe (?) in gleichem Maße zukommt. Doch sind immerhin andere Fälle bekannt, in welchen auch andere Flüssigkeiten, die ebenso wie Wasser

Meine neue Theorie ist imstande, das Problem zu lösen S. 17.

Sie soll ihre erste Anwendung auf die rationelle Formulierung der kristallwasserhaltigen Metallhalogenide finden.

Allen diesen Verbindungen liegen die Halogenwasserstoffverbindungen zugrunde, deren Theorie bereits im I. Kapitel besprochen wurde.

Eine sehr große Anzahl anorganischer Verbindungen sind nur in einem einzigen Aggregatzustande bekannt. Jeder Versuch, sie in einen anderen überzuführen, bedingt eine mehr oder weniger tiefgreifende Zersetzung. Zu dieser Gruppe gehören die „kristallwasserhaltigen" Verbindungen. Erhitzt man sie, so spalten sie mehr oder weniger leicht das chemisch gebundene sog. „Wasser" ab. Die Grundlage unseres sinnlichen Erkennens sind in diesem Falle also meist feste Körper, nicht häufig Flüssigkeiten, seltener Gase.

Selbstverständlich sind in den verdünnten wäßrigen Lösungen der kristallwasserhaltigen Salze auch diejenigen energetischen Zustände vorhanden, welche ihrer vermindert molekülaren Größe als Flüssigkeit und ihrem monomolekularen Zustande als Gas entsprechen würden. Was die Hitze nicht vermag, das bringt die Lösung, welche ja mit den niederen Temperaturen terrestrischer Durchschnittswärme rechnen darf, zustande. Leider sind diese Zustände vorerst nur einer theoretischen Betrachtung zugänglich.

Feste Körper, die, ohne zu schmelzen, sich ohne Zersetzung vergasen lassen, können zweimolekülig sein; Substanzen, welche beim Erhitzen sich verflüssigen und dann verdampfen, sind mindestens dreimolekülig. Kristallwasser bindende Chloride gehören „wasserfrei" zum Teil der ersten Klasse an oder aber sind als „Salze" molekulare Aquanverbindungen.

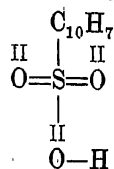
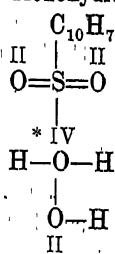
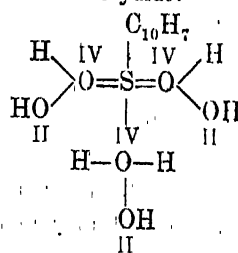
Als typisches Beispiel will ich aus der Reihe der zweiwertigen Elemente das Kalzium herausnehmen, dessen Chlorid wir in seiner wasserfreien und in seiner kristallwasserhaltigen Form als $CaCl_2$ und als $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ kennen. Für letzteres ist eine befriedigende Kon-

---

starke Leiter sind, mit anderen Nichtleitern elektrolytische Lösungen bilden können." W. Herz, Leitfaden der theoretischen Chemie, Stuttgart 1912, S. 60: „Unsere Anschauungen über das Wesen der Lösungen basiert auf der Theorie, die van't Hoff aufgestellt hat (1886). Nach ihm befinden sich die gelösten Stoffe in einem Zustande, der dem der Gase völlig analog ist."

stitutionsformel noch nicht aufgestellt worden. Das lag ja auch völlig außer dem Bereiche der Möglichkeit, solange man dem Sauerstoff in seinen Wasserstoffverbindungen die Zweiwertigkeit zuerteilt hat.

Einen ganz bemerkenswerten Anlauf, die herrschende Ansicht zu durchbrechen und eine Erklärung für die Struktur des molekularen Kristallwassers zu geben, macht Otto N. Witt[1]) in seiner letzten, kurz vor seinem Tode am 8. Mai 1915 veröffentlichten Arbeit: „Zur Kenntnis der Naphthalinmonosulfosäuren", indem er äußert: „Es ist begreiflich, daß die eigenartigen Wässerungsverhältnisse der β-Naphthalinsulfosäure die alte und noch immer nicht erschöpfend behandelte Frage nach der Art und Weise der Bindung des Kristallwassers in chemischen Verbindungen wachrufen. Beim Nachdenken über diesen Gegenstand ist es mir gelungen, Formelbilder zu finden, welche wenigstens den Vorteil haben, die verschiedenen Arten, in welchen die Wassermoleküle in den Hydraten der β-Naphthalinsulfosäure gebunden sein müssen, anschaulich zu machen. Diese Formeln ergeben sich mit überraschender Leichtigkeit, wenn man annimmt, daß der an den sechswertigen (!) Schwefel gebundene Sauerstoff von dem ihm so nahe verwandten Elemente mit seiner Neigung zur Polyvalenz gewissermaßen ‚angesteckt' werden und in den vierwertigen Zustand übergehen kann[2]), den wir ihm ja auch neuerdings in manchen anderen Verbindungsformen[3]) zuschreiben. Durch Vermittlung der so gewonnenen Valenzen würde dann die Bildung des Hydratwassers erfolgen. So ergeben sich die nachfolgenden Strukturformeln:

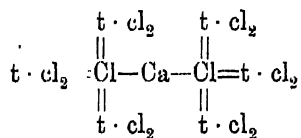
```
Wasserfreie Säure:     Monohydrat:          Trihydrat:

     C10H7               C10H7                 C10H7
   II  |  II           II  |  II        H   IV  |  IV   H
    O==S==O             O==S==O          \ /        \ /
       |                   |              >O==S==O<
       II                * IV            /     |     \
      O—H               H—O—H          HO      IV     OH
                           |            II     |      II
                          O—H               H—O—H
                          II                   |
                                              OH
                                              II
```

[1]) Otto N. Witt, Ber. d. deutschen chem. Ges. 48, 759 u. 760 (1915).

[2]) C. Bülow u. W. v. Sicherer, Ueber Dioxyderivate des 2,4-Diphenyl-(1,4-benzopyranols), ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffes. Ber. 34, 3916 (1901).

[3]) Eine gute Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur bis zum Jahre 1902 findet man in Paul Walden, Ber. d. deutschen chem. Ges. 35, 1764.

C. Bülows Aquantheorie, von anderer Grundlage ausgehend, kommt zu analogen, wenn schon völlig anderen Strukturformeln der kristallwasserhaltigen Sulfate, wie in einem späteren IV. Kapitel auf Grund meines Vortrages in der Tübinger Chemischen Gesellschaft vom 9. Juli 1915 erwiesen werden soll.

Die wasserfreie und die wasserhaltige Form des Kalziumchlorids unterscheiden sich auf den ersten Blick scharf voneinander. Jene ist weiß und undurchsichtig, diese durchscheinend, wasserhell. Die erste geht bei Anwendung gleicher Mengen, unter Entwicklung gleicher Energie (Wärme, Kraft, Elektrizität) in die letztere über, wenn man sie mit einer genügenden Menge Wasser zusammenbringt; völlig gleichgültig, ob das heute oder in irgendwelcher noch so späten Zeit geschieht. Unverändertes Chlorkalzium ist, von diesem Standpunkte aus betrachtet, also ein Kraftreservoir (Akkumulator) von unbeschränkter Dauerhaftigkeit. Es wird in ihm genau die gleiche Menge stabiler, latenter Kryptoenergie aufbewahrt, die es in irgendwelcher Vergangenheit, entsprechend dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft, aufgenommen hat. Die in Freiheit gesetzte Lösungswärme deutet mit absoluter Sicherheit an, daß sich eine chemische Reaktion vollzogen hat. Der Fall scheint in erkenntnistheoretischer Hinsicht außerordentlich einfach zu liegen: Verbindet sich das zweiwertige Kalzium mit zwei Molekülen Chlor, entsprechend der analytisch fest begründeten Formel $CaCl_2$, so kann das Metallatom nur eine von den sieben Valenzen des Chlors in Anspruch nehmen. Die anderen sind, nach Bülows Theorie, durch die entsprechende Menge substantieller Chlorthermonen: t · cl, im Sinne der molekularen Formel:

$$\begin{array}{ccccc} & t\cdot cl_2 & & t\cdot cl_2 & \\ & \| & & \| & \\ t\cdot cl_2 = & Cl & -Ca- & Cl & = t\cdot cl_2 \\ & \| & & \| & \\ & t\cdot cl_2 & & t\cdot cl_2 & \end{array}$$

abgesättigt. Dabei sehe ich ab von der Möglichkeit, oder besser gesagt, von der Wahrscheinlickeit, daß sich weitere Thermonmoleküle zwischen Ca und Cl einschieben. Diese Energiephase setzt sich mit dithermonen Aquanmolekülen =aq im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} & t\cdot cl_2 & & t\cdot cl_2 & \\ & \| & & \| & \\ t\cdot cl_2 = & Cl & -Ca- & Cl & = t.\ cl_2 + 6\,aq\cdot 6\,t\cdot h_2o = \\ & \| & & \| & \\ & t\cdot cl_2 & & t\cdot cl_2 & \end{array}$$

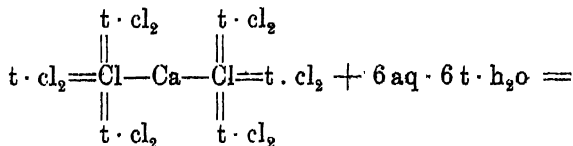
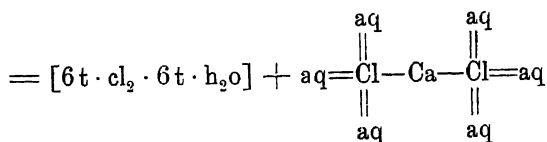
$$= [6t \cdot cl_2 \cdot 6t \cdot h_2o] + \begin{matrix} & aq & & & aq & \\ & \| & & & \| & \\ aq= & Cl & -Ca- & & Cl & =aq \\ & \| & & & \| & \\ & aq & & & aq & \end{matrix}$$

um. Das chemisch stärkere Aquan verdrängt das schwächere Thermon. Wir ersehen daraus das eine: schon nach dieser einfachen Konstruktionsformel kann das normale, gemeine kristallisierte Chlorkalzium gar keine andere Formel haben als $(CaCl_2 \cdot 6\,H_2O)$. Diese Tatsache stützt die Theorie beweisend und ist zu gleicher Zeit das beste Beispiel für eine durch Molekularvergrößerung bedingte exotherme Reaktion. Doch ist noch das eine zu bedenken: das körperliche feste Chlorkalzium ist zum mindesten eine trimolekulare Verbindung, während jener monomolekulare Ausdruck der „gasförmigen" Phase einer stark verdünnten wäßrigen Lösung entspricht. Im dreifachen Molekül: $3(CaCl_2 \cdot 6\,H_2O)$ sind die sechs Chloratome zum „Chlorolringskelett" Fig. 15 der planimetrischen Projektion von Prisma, Oktaeder oder Pyramide (S. 204 ff.),

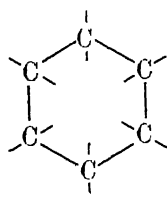
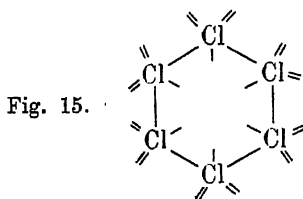
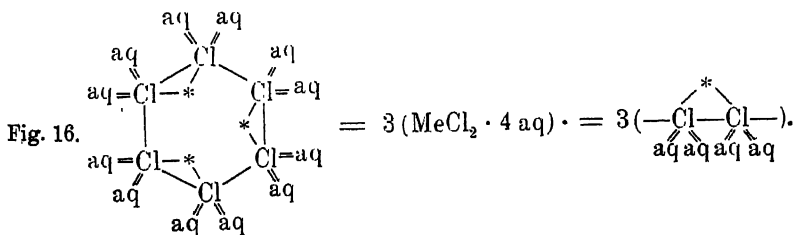
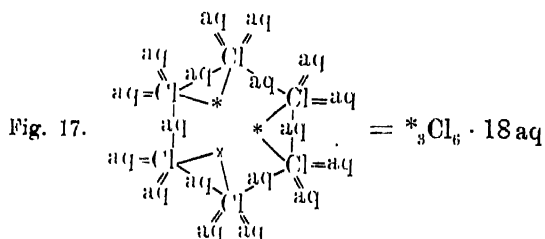
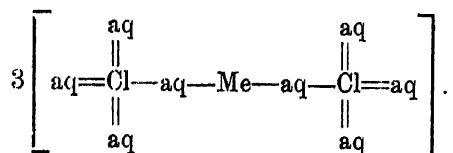
Fig. 15. [Ring aus sechs Cl-Atomen] Fig. 15a. [Ring aus sechs C-Atomen]

wie im Benzol die Kohlenwasserstoffe zum „zentrischen Benzolringskelett" Fig. 15a vereinigt. Ist zwischen Chlor eines der zweiwertigen Metallatome: Be, Ca, Sr, Ba, Zn oder Cd eingeschoben (ich will es durch einen Stern [*] andeuten), so wandelt sich der Ausdruck: $MeCl_2$ um in:

Fig. 16. [Ring aus sechs Cl-Atomen mit aq und *] $= 3(MeCl_2 \cdot 4\,aq) \cdot = 3(—Cl—Cl—)$ [mit * und aq aq aq aq]

In ihm hätten wir es, gegenüber dem Ausdruck $Ca\langle{}^{Cl\lessgtr}_{Cl\lessgtr}$, bereits mit

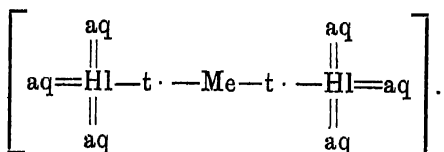
einem in sich gefestigten Abkömmling des letzteren zu tun. Um zur eigentlichen zyklischen Muttersubstanz der sechs Moleküle Aquan enthaltenden Halogenide zu gelangen, hat man nur zwischen die direkten Cl—Cl-Bindungen je ein —aq— einzuschieben. Der Mutterring all dieser Verbindungen, von denen sich die ganze Chemie der Halogenderivate zweiwertiger Metalle ableiten läßt, ist also:

Fig. 17. $= {}^{*}_{3}Cl_{6} \cdot 18\,aq$

Wir kennen die entsprechend zusammengesetzten Verbindungen: $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaBr_2 \cdot 6\,aq$; $MgBr_2 \cdot 6\,aq$; $MgI_2 \cdot 6\,aq$.

Jede weitere Wasseranlagerung kann zunächst nur dadurch vor sich gehen, daß sich Aquane zwischen Metallatom und Halogene einschieben. Monomolekular geschrieben läßt sich das übersichtlich ausdrücken durch:

$$3\left[\begin{array}{ccccccc} & aq & & & & aq & \\ & \| & & & & \| & \\ aq= & Cl & —aq— & Me & —aq— & Cl & =aq \\ & \| & & & & \| & \\ & aq & & & & aq & \end{array}\right].$$

Der Formel entsprechen die in Substanz dargestellten Salze: $CaI_2 \cdot 8\,aq$; $MgCl_2 \cdot 8\,aq$; $MgI_2 \cdot 8\,aq$.

Aus ihrer Existenz aber folgt rücklaufend: wenn Aquane durch chemische Reaktionen unter Entwicklung von Wärme entstehen, so mußten vorher die Stellen durch Thermonen besetzt sein. Also ist in den Molekülen: $MeHl_2 \cdot 6\,aq$ noch „Wärmestoff" chemisch gebunden, entsprechend der monomolekularen Phase:

$$\left[\begin{array}{ccccccc} & aq & & & & aq & \\ & \| & & & & \| & \\ aq= & Hl & —t\cdot— & Me & —t\cdot— & Hl & =aq \\ & \| & & & & \| & \\ & aq & & & & aq & \end{array}\right].$$

Ueber diesen „Kristallwassergehalt" hinaus gehen nur zwei in Substanz hergestellte Verbindungen: ($MgBr_2 \cdot 10\,aq$) und ($MgCl_2 \cdot 12\,aq$).

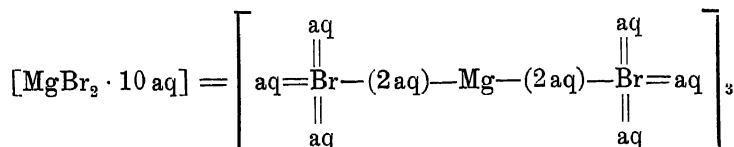
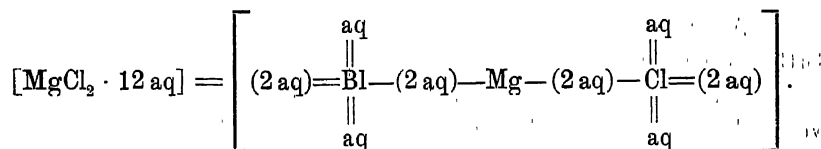
Sie finden ihre Erklärung nur durch die Annahme, daß hier ausnahmsweise „Valenzen" durch entsprechende Mengen zweiwertiger Doppelaquane $= \left[O \lessgtr \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O \lessgtr \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \right]$ oder heterozyklisch geschrieben:

$$\left[O \begin{matrix} \diagup H—H \diagdown \\ \overline{\overline{\qquad\qquad}} \\ \diagdown H—H \diagup \end{matrix} O \right]^{II} = (2\,aq),$$

wie das die Theorie zuläßt, ersetzt worden sind:

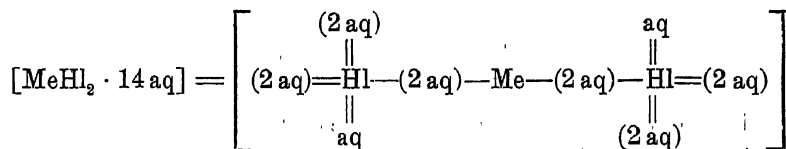
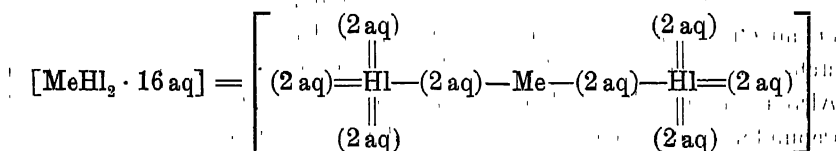
$$[MgBr_2 \cdot 10\,aq] = \left[\begin{matrix} & aq & & & & aq & \\ & \| & & & & \| & \\ aq = & Br & —(2\,aq)— & Mg & —(2\,aq)— & Br & = aq \\ & \| & & & & \| & \\ & aq & & & & aq & \end{matrix} \right]_3$$

und

$$[MgCl_2 \cdot 12\,aq] = \left[\begin{matrix} & aq & & & & aq & \\ & \| & & & & \| & \\ (2\,aq) = & Bl & —(2\,aq)— & Mg & —(2\,aq)— & Cl & = (2\,aq) \\ & \| & & & & \| & \\ & aq & & & & aq & \end{matrix} \right].$$

Mehr „Kristallwasser" ist in keinem der in Frage kommenden Salze gefunden worden, wenn schon die Theorie noch zwei weitere Verbindungen:

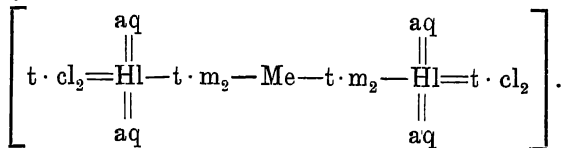
$$[MeHl_2 \cdot 14\,aq] = \left[\begin{matrix} & (2\,aq) & & & & aq & \\ & \| & & & & \| & \\ (2\,aq) = & Hl & —(2\,aq)— & Me & —(2\,aq)— & Hl & = (2\,aq) \\ & \| & & & & \| & \\ & aq & & & & (2\,aq) & \end{matrix} \right]$$

und

$$[MeHl_2 \cdot 16\,aq] = \left[\begin{matrix} & (2\,aq) & & & & (2\,aq) & \\ & \| & & & & \| & \\ (2\,aq) = & Hl & —(2\,aq)— & Me & —(2\,aq)— & Hl & = (2\,aq) \\ & \| & & & & \| & \\ & (2\,aq) & & & & (2\,aq) & \end{matrix} \right]$$

voraussehen läßt.

Während die Vergrößerung des Dihalogenids, als exotherme Reaktion, unter Entwicklung von „Wärmestoff" vor sich geht, muß die Verkleinerung durch Zufuhr desselben erfolgen. Das entspricht den bekannten Tatsachen; denn vom kristallisierten Kalziumchlorid kommt man bis zum wasserfreien Salz nur durch immer stärkeres Erhitzen „auf höhere Temperaturen". Auf dem Wege von dort nach hier

liegen, jenem Ende zunächst, die Halogenide mit vier Aquanen, auf deren Konstitution ja schon vorstehend beim „Chlorolringskelett" $3(MeCl_2 \cdot 4aq)$ hingedeutet worden ist, als:

$$\left[\begin{array}{ccc} aq & & aq \\ \| & & \| \\ t \cdot cl_2 = Hl & - t \cdot m_2 - Me - t \cdot m_2 - & Hl = t \cdot cl_2 \\ \| & & \| \\ aq & & aq \end{array}\right].$$

Es sind das die dreimoleküligen Salze: $(CaCl_2 \cdot 4aq)$; $(MgCl_2 \cdot 4aq)$; $(BeCl_2 \cdot 4aq)$; $(ZnCl_2 \cdot 4aq)$; $(ZnI_2 \cdot 4aq)$; $(CdCl_2 \cdot 4aq)$.

Sind nur zwei Aquane im Molekül, so entspricht das der mit noch mehr Thermonen beladenen, allgemeinen Formel:

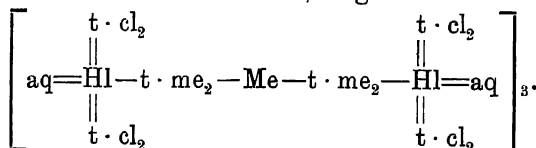
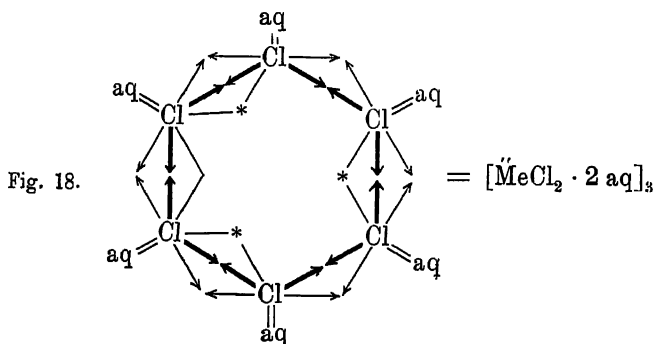
$$\left[\begin{array}{ccc} t \cdot cl_2 & & t \cdot cl_2 \\ \| & & \| \\ aq = Hl & - t \cdot me_2 - Me - t \cdot me_2 - & Hl = aq \\ \| & & \| \\ t \cdot cl_2 & & t \cdot cl_2 \end{array}\right]_3.$$

Hier einzuordnen sind: $(BaCl_2 \cdot 2aq)_3$; $(BaBr_2 . 2aq)_3$; $(SrCl_2 \cdot 2aq)_3$; $(CaCl_2 \cdot 2aq)_3$; $(ZnCl_2 \cdot 2aq)_3$; $(ZnBr_2 \cdot 2aq)_3$; $(ZnI_2 \cdot 2aq)_3$; $(CdCl_2 \cdot 2aq)_3$.
Die Konstitution ist nur auszudrücken durch:

Fig. 18. $= [\overset{''}{Me}Cl_2 \cdot 2\,aq]_3$

* gleich $\overset{''}{Me}$, → gleich Thermon.

Zwischen diesen Diaquanen und den wasserfreien Salzen: $[CaCl_2; ZnCl_2; ZnBr_2; ZnI_2; CdCl_2]_3$ liegen Körper, welche nur ein einziges Aquan auf ein Metallatom enthalten.

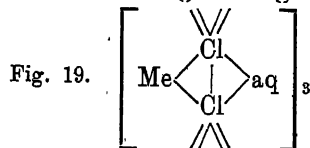
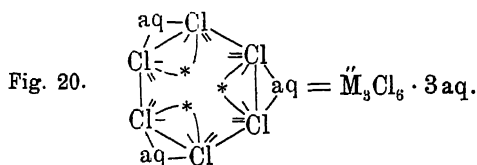
Das sind: $[BaBr_2 \cdot aq; CaCl_2 \cdot aq; ZnCl_2 \cdot aq; ZnBr_2 \cdot aq; CdCl_2 \cdot aq]_3$.

Ihre Formel ist nicht energetisch geschrieben:

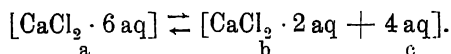
Fig. 19. $\left[\begin{array}{c} \backslash\!\backslash\!/\!/ \\ Cl \\ Me \lt \; | \; \gt aq \\ Cl \\ /\!/\!\backslash\!\backslash \end{array}\right]_3$

oder zyklisch:

Fig. 20.

```
       aq—Cl
      /  /|\  \
    Cl=-.*  | =Cl
    |          /|\
    |        *  | aq = M''₃Cl₆ · 3aq.
    |            \|/
    Cl=-.*  \  =Cl
      \  \ | //
       aq—Cl
```

Von hier muß ich noch einmal zum gewöhnlichen, kristallisierten Chlorkalzium zurückkehren. *Löst man* $CaCl_2 \cdot 6\,aq$ *in Wasser*, **so wird Kälte erzeugt**, d. h. *Wärme gebunden*. Eine endothermische Reaktion ist aber im allgemeinen nach *Bülow* mit Molekularverkleinerung verknüpft. $(CaCl_2 \cdot 6\,aq)$ zerfällt, wie wir wissen, unter gewissen Bedingungen leicht in $(CaCl_2 \cdot 2\,aq + 4\,aq)$.

Diese Reaktion ist eine „rückläufige“; wir können sie deswegen auch schreiben:

$$\underset{a}{[CaCl_2 \cdot 6\,aq]} \rightleftarrows \underset{b}{[CaCl_2} \cdot 2\,aq + \underset{c}{4\,aq]}.$$

Da nun aber nach dem Dissoziationsgesetz $\frac{a}{b \cdot c} = K$ ist, so ist auch der Ausdruck:

$$\frac{[CaCl_2 \cdot 6\,aq]}{\{\underset{b}{[CaCl_2 \cdot 2\,aq]} + [4\,aq]\}} = K.$$

Vergrößere ich den Faktor b, was durch Verkleinerung des Volumens (Konzentration der gesättigten Lösung) erreicht werden kann, so muß auch a größer werden, d. h. es beginnt bei sich ausgleichender Temperatur die Abscheidung des kristallinischen $CaCl_2 \cdot 6\,aq$.

Wird umgekehrt eine konzentrierte Lösung dieses Salzes mit weiteren Mengen desselben Körpers versetzt, so muß durch diese Vergrößerung von a die Spaltung in $\{(CaCl_2 \cdot 2\,aq) + (4\,aq)\} - (b + c)$ vermehrt werden. Die vier abgespaltenen Aquane aber, mit ihren je zweien Valenzen, *entziehen der Lösung sofort labil gebundene Thermonen* (locker haftende Wärme!), während ein anderer, geringerer und doch ein ganz bestimmter, von äußeren Bedingungen abhängiger Teil sich zu „flüssigem“ Wasser kondensiert: *Es wird in diesem Falle also durch Molekularverkleinerung der von uns als Kälte meßbare Zustand erzeugt.*

Es ist ganz ohne weiteres klar, daß sich die *Lebenskraft* der zweiwertigen Metallatome *nicht in allen ihren Gliedern*

gleichmäßig äußern wird. So kristallisiert z. B. das Bariumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur mit zwei Molekülen Aquan als $3(BaCl_2 \cdot 2 aq)$. Die der Polyhydratformel entsprechende Verbindung: $(BaCl_2 \cdot 6 aq)$ ist also nicht, unter den gleichen Bedingungen, so beständig wie diejenigen des Kalziums und Strontiums.

Aus besonderen Eigentümlichkeiten der Salze lassen sich aber auch besondere Schlüsse auf das Aussehen ihrer Formelbilder ziehen. Das wasserfreie Berylliumchlorid: $3(BeCl_2)$ erhält man, nach bekanntem Verfahren, in feinen Nadeln. Es zerfließt an feuchter Luft und löst sich in wenig Wasser unter starkem Erwärmen auf. Verdampft man die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich das Hydrat: $BeCl_2 \cdot 4 aq$ in farblosen Kristallen ab. Da aber diesem Hydrate besondere Eigentümlichkeiten nicht zukommen, so müssen die in ihm enthaltenen Aquane allesamt mit der Muttersubstanz auf die gleiche Weise verkettet sein. Dieser Bedingung entspricht nur die Konstitutionsformel (ich kann zur Vereinfachung der Schreibweise die Thermonen wohl weglassen) mit einem in sich geschlossenen sechsgliedrigen Chlorolring, dessen zwölf durch Doppelvalenzstriche gekennzeichneten Bindungen durch „Aquanmolekeln" abgesättigt sind.

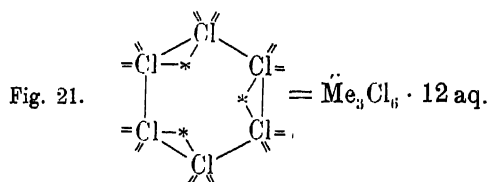
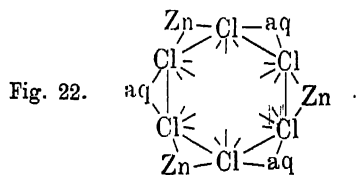
Fig. 21. $= Me_3Cl_6 \cdot 12 aq.$

Und wenn wir ein Zinkchlorid: $ZnCl_2 \cdot H_2O = 3(ZnCl_2 . aq)$ kennen, das entsteht, wenn man eine Lösung von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure bis zur Sirupdicke eindampft und dann etwas konzentrierte Säure hinzufügt, so kann diesem Monoaquozinkchlorid, weil auch in diesem Falle wieder seine Aquane übereinstimmendes Verhalten zeigen, nur die Formel

Fig. 22.

zukommen. Kadmiumchlorid kristallisiert mit 2 aq, verhält sich also dem $BaCl_2 \cdot 2 aq$ analog, und endlich mag noch einmal auf das mit

6aq kristallisierende Magnesiumchlorid hingewiesen werden, weil es sich durch die Fülle seiner **Doppelsalzbildungen** auszeichnet, für die bis heute rationelle Konstitutionsformeln noch nicht aufgestellt worden sind.

Bevor ich zu diesem Kapitel übergehe, sind noch einige Bemerkungen zu besonderen Löslichkeiten der Dichloride zweiwertiger Metalle zu machen.

Bekanntlich werden Kalziumchlorid und Strontiumchlorid ohne Schwierigkeit von absolutem Alkohol gelöst. Wenn der von mir aufgestellte Satz zu Recht besteht, daß eine Substanz von einem Lösungsmittel nur dann aufgenommen wird, wenn es sich mit ihm chemisch, d. h. unter irgendwelchen energetischen Aeußerungen zu verbinden vermag, so müssen die in Frage kommenden Solventien aktive, reaktionsfähige Formen zeigen, welche der zweithermonigen Aquanphase ähnlich sind. „Kristallwasser" kann durch „Kristallalkohol" ersetzt werden; somit muß eine jenem ähnliche „Alkoholanform" existieren, wie schon ganz kurz in Kapitel I angegeben wurde.

Sie ist leicht zu entwickeln.

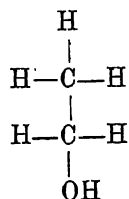
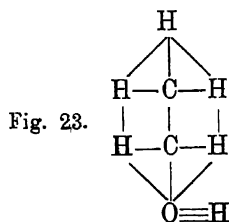
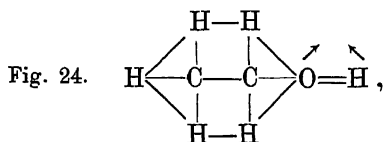
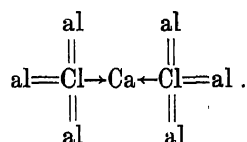
Die seither angenommene Konstitutionsformel

des Aethylalkohols mit zweiwertigem Sauerstoff und einwertigem Wasserstoff, wirft die Substanz in die Klasse der toten, an sich inaktiven Verbindungen. Formulieren wir sie indessen der Bülowschen Theorie gemäß, so würden wir sie monomolekülig inaktiv zu schreiben haben:

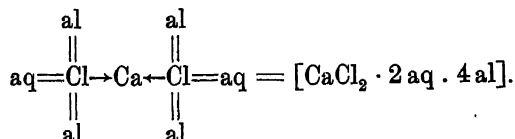
Fig. 23.

Ein in sich festgefügtes Molekül mit einem beständigen äußeren sechsgliedrigen Hetero-O—H-Ring.

Flüssiger Alkohol ist vom neuen physikalisch-chemischen Standpunkte aus aber wieder nichts anderes als eine verdünnte Lösung seiner monomolekularen Energieformen, speziell der zweiwertigen, in absolutem Alkohol (Spiritus). Dieser aktive Zustand läßt sich kennzeichnen durch die Formel:

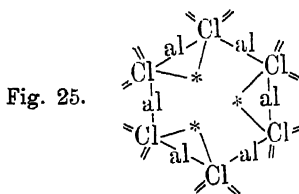
```
                H—H
               /|  |\  ↗ ↖
Fig. 24.    H<—C——C—>O=H ,
               \|  |/
                H—H
```

deren aufgespaltene Valenzen ⇄ durch entsprechende Mengen Wärmestoff (dynamisch dem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gleich) abgesättigt sind. Dadurch tritt auch das sich vom mehrmoleküligen, gemeinen Alkohol scharf unterschiedene „Alkoholan" ←(C_2H_5OH)→, ←al→ oder ⇄al in die Reihe der aktiven Körper. Man kann verallgemeinernd sagen: Ist stabile Wärme mit Materie verbunden, so wird die letztere zur lebendigen Substanz; verliert sie diese, so stirbt das Molekül und kann nur zum Leben wieder erwachen, wenn ihm seine „Seele" — stabil gebundene Wärme — wiedergegeben wird.

In einer verdünnt absolut-alkoholischen Lösung des wasserfreien Chlorkalziums befindet sich also die Molekel

```
      al      al
      ||      ||
al==Cl→Ca←Cl==al .
      ||      ||
      al      al
```

Wird jene wasserhaltig, so können einzelne Aquane, indem sie die Alkoholane als die schwächeren Energieformen verdrängen, an ihre Stelle treten. Bis heute würde man gesagt haben: ein Teil des Kristallalkoholes kann durch Kristallwasser ersetzt werden. Ein solches gemischtes „Aqua-Alkoholanderivat" des Chlorkalziums wäre z. B. die Verbindung

```
      al      al
      ||      ||
aq==Cl→Ca←Cl==aq = [CaCl₂ · 2aq . 4al].
      ||      ||
      al      al
```

Beschrieben sind noch die alkoholigen Salze: $BaBr_2 \cdot 3\,al$; $MgCl_2 \cdot$

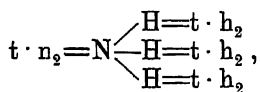
· 6 methylal und $MgCl_2 \cdot 6\,al$, und das längst bekannte, schön kristallisierende ($CaCl_2 \cdot 2\,al$), dem die Konstitutionsformel:

Fig. 25.

zukommt.

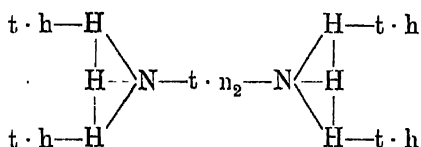
Nach all diesen Erörterungen über Lösungsmittel, die chemisch mit den $MeHl_2$ verbunden sind, wird uns klar, daß sog. „Kristallwasser“ keineswegs das flüssige, gemeine, mehrmoleküIige, schlechthinige Wasser ist, sondern seine lebendige, aktive, monomolekulare Aquanform. Wir dürfen von nun an nicht mehr von „kristallwasserhaltigen“, sondern richtigerweise nur von aquanierten, aquanigen oder von Aquansalzen sprechen. Man könnte auch das schon von Werner eingeführte Wort: Aquo- gebrauchen und von Diaquo-, Tetraquo-, Hexaquo-, Oktaquosalzen sprechen. Dann allerdings bekäme das Wort eine erkenntnistheoretische Bedeutung, gegenüber der rein formalistischen des Züricher Forschers.

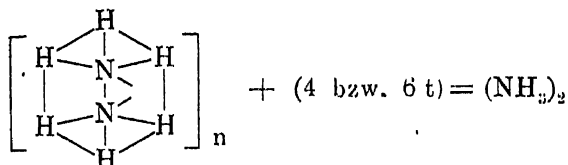
Ich komme nun zu den sog. Ammoniakadditionsprodukten der Chloride zweiwertiger Metalle. Obschon auch sie schon längst bekannt sind, und neuerdings wieder von Fritz Ephraim: Ueber die Natur der „Nebenvalenzen“ untersucht wurden, hat man von einer Konstruktion rationeller, allen bekannten Tatsachen gerecht werdender Konstitutionsformeln absehen müssen, weil die herrschende Theorie von der Dreiwertigkeit des Stickstoffes und der Einwertigkeit des Halogens in den Metallchloriden usw. einer vertiefenden Einsicht hindernd im Wege stand oder besser gesagt: sie geradezu zur Unmöglichkeit machte.

Gasförmiges Ammoniak ist die einmoleküIige, lebendigste Energieform seiner drei Aggregatzustände. In ihr steckt das Maximum des stabil oder latent gebundenen Wärmestoffes, und nur auf ihn kommt es bei allen seinen chemischen Umsetzungen in erster Linie an. Ich kennzeichne diese Phase durch die Formel:

$$t \cdot n_2 = N \begin{cases} H = t \cdot h_2 \\ H = t \cdot h_2 \\ H = t \cdot h_2 \end{cases},$$

aus der man alle energetisch-chemischen Eigenschaften der Substanz ohne weiteres herauslesen kann: 1. Hineingesteckte Arbeit (Rumfords

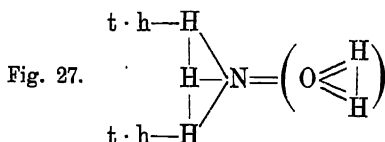
ılich), umgewandelt in genügend hohen Druck (bei sich
ıden, labilen Normaltemperaturen), kommt, wie bei allen
igung gebrachten Gasen, als abgespaltener „Latentwärme-
Ausdruck. Wenn aber auf diese rein physikalische
ırmonen“ losgelöst sind, so müssen im monomolekularen
ıolekül eine gleiche Anzahl von „Elementarvalenzen“ in
setzt werden, die sich sofort mit einem zweiten, gleich-
ßten Molekül zu

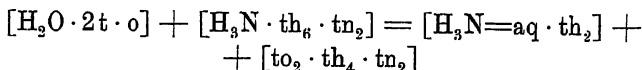
```
t·h—H             H—t·h
    | \          / |
    H—>N—t·n₂—N<—H
    | /          \ |
t·h—H             H—t·h
```

Dies Doppelmolekül ist der chemisch-physikalische
für flüssiges Ammoniak, welches endlich, durch
letzten Wärmestoffmengen, in das starre, tote Am-
s mit dem sechsgliedrigen Hydrogenolring:

```
   ┌     H      ┐
   │ H<—N—>H    │
   │ |  |>  |   │   + (4 bzw. 6 t) = (NH3)2
   │ H<—N—>H    │
   └     H      ┘n
```

Jeberall nichts anderes als exakte, chemische Gleichungen
rhaltung der Energie, da ja jeder folgende Zu-
der restlos in den vorhergehenden zurückver-
verden kann.

ei dem Umwandlungsprozeß des Gases in flüssiges Am-
stoßenen stabilen „Thermonatome“ vereinigen sich ebenfalls
n gemeinen, labilen (+ —) Wärmestoffmolekül:
hes, beim umgekehrten Prozeß der Rückverwandlung in
Ammoniak, aus seinen additionellen Vereinigungen
Körpern der Umgebung wieder in absolut gleicher
. unter Kälteerscheinung, herausgenommen wird, um aufs
H_3 stabil (latent) verkettet zu werden.

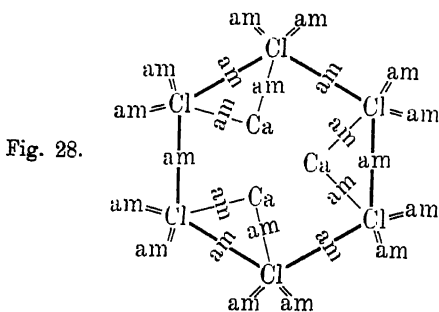
förmiges NH_3 ist aus vorstehenden Gründen enorm reak-
Seine heftige Begierde, sich in Wasser unter bedeutender
icklung zu lösen, ist bekannt. Die Kondensation zum
uanen Molekül (exotherme Reaktion) reiht die neue Ver-
jene Gruppe von Substanzen ein, die ohne Zweifel noch
enthalten. Sie ist durch:

Fig. 27.
$$\begin{array}{l} t \cdot h{-}H \\ \quad | \;\diagdown \\ \quad H{-}{>}N{=}\left(O{\lessgtr}\begin{array}{c}H\\|\\H\end{array}\right) \\ \quad | \;\diagup \\ t \cdot h{-}H \end{array}$$

zu formulieren. Dann muß die zu diesem Körper führende **Brutto**gleichung

$$[H_2O \cdot 2t \cdot o] + [H_3N \cdot th_6 \cdot tn_2] = [H_3N{=}aq \cdot th_2] + \\ + [to_2 \cdot th_4 \cdot tn_2]$$

lauten.

Zur Rückverwandlung in trockenes, gasförmiges Ammoniak **wäre** wiederum die gleiche Energiemenge: $(to_2 \cdot th_4 \cdot tn_2)$ aufzuwenden. **Will** man rein chemisch, wie das ja in den allermeisten Fällen **geschehen** kann, ohne jetzt noch Mißverständnisse zu erregen, die **körperlichen** Zustände kennzeichnen, dann geben wir dem Ammoniakanmolekül (**am**) (in Uebereinstimmung mit den zweiwertigen =Aquan- und =**Alkoho**lanmolekülen) die einfache, nicht energetische Formel $\rightleftarrows(NH_3)$. **Sie** ist im folgenden angewandt.

Sehr bekannt ist, daß das wasserfreie Kalziumchlorid **Ammoniak**gas mit großer Begierde und Wärmeentwicklung absorbiert **und die** Verbindung $(CaCl_2 \cdot 8\,NH_3)$ erzeugt. Mehr Ammoniakane (am=) **können, rein theoretisch betrachtet, nicht aufgenommen werden.** Sie sind das zulässige Maximum der **Konstruktionsformel:**

Fig. 28.

$= 3(CaCl_2 . 8\,NH_3)$ mit fünfwertigem Stickstoff, dreiwertigem **Wasser**stoff und siebenwertigem Chlor. Die äußersten Forderungen, **welche** an die **Bülowsche** Theorie gestellt werden können, sind auch **hier** durch die experimentelle Forschung bewahrheitet, und somit **erkenntnis**theoretische Ergebnisse gewonnen, wozu andere Hypothesen nur **unter** Anwendung heftigsten Zwanges auf unser naturwissenschaftliches Empfinden, **nicht aber rein konstruktiv**, kommen können.

Sowie wir seither in der chemischen Sprache in vielen Fällen unser Erkennen durch die einfachsten, im Grunde nicht zulässigen Formeln ausgedrückt haben, so mag es auch hier erlaubt sein „Körper" monomolekular zu schreiben, also anstatt $3(CaCl_2 \cdot 8NH_3)$, wie seither zu setzen: $(CaCl_2 \cdot 8am)$. Daraus ist zu konstruieren:

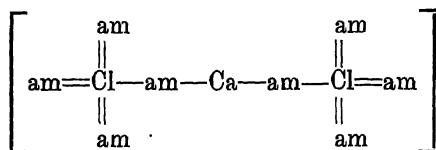
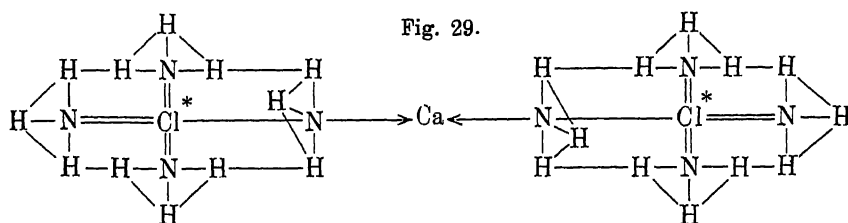
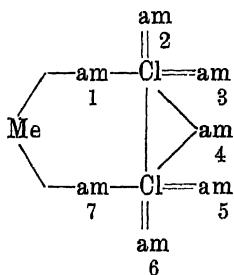
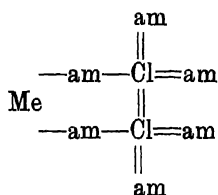
```
⎡      am                      am      ⎤
⎢      ||                      ||      ⎥
⎢ am══Cl—am—Ca—am—Cl══am               ⎥
⎢      ||                      ||      ⎥
⎣      am                      am      ⎦
```

und endlich die heterozyklische Konstitutionsformel:

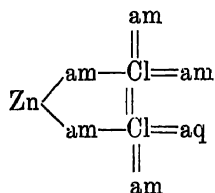
Fig. 29.

```
          H                                               H
         /|\                                             /|\
  H—H—N—H———H                              H———H—N—H—H
 /  |     ||*    H\ |                         |\        ||*      |\
H—N═════Cl————————N————>Ca<————N———————Cl═════N—H
 \  |     ||       \|                         | >H      ||       |/
  H—H—N—H———H                              H———H—N—H—H
         \|/                                             \|/
          H                                               H
```

aufzustellen. Völlig analog zusammengesetzt sind die in der Literatur beschriebenen Salze: $(BaBr_2 \cdot 8NH_3)$; $(SrCl_2 \cdot 8NH_3)$.

Dihalogenide mit sieben Ammoniakanmolekülen sind noch nicht gewonnen. Sie würden durch die Formel:

auszudrücken sein, sind indessen naturgemäß recht wenig beständig, da **(am)4** ohne Zweifel zur Abspaltung neigt, um in die beständigere Form:

```
          am
          ||
   —am—Cl══am
Me        ||
   —am—Cl══am
          ||
          am
```

= ($MeHl_2 \cdot 6 NH_3$) überzugehen, welche den „Additionsprodukten“: ($CaBr_2 \cdot 6$ am); ($CaJ_2 \cdot 6$ am); ($MgCl_2 \cdot 6$ am); ($CdCl_2 \cdot 6$ am) und ($Cd_2J \cdot 6$ am) zuzuschreiben ist.

Daß „Aquan“ „Ammoniakan“ zu ersetzen vermag, ist ganz ohne weiteres klar. Es ist „aktiver“ als letzteres. Wir kennen eine solche Verbindung: das Pentammino-aquo-Zinkchlorid: $ZnCl_2 \cdot 5 NH_3$ H_2O =

```
             am
             ||
      ,am—Cl=am
Zn<          ||
      `am—Cl=aq
             ||
             am
```

Für Verbindungen, welche auf ein Salz: $MeHl_2$ fünf Moleküle =NH_3 enthalten, ist dasselbe zu sagen wie bei den unsymmetrisch gebauten mit sieben.

Wir besitzen deswegen wohl auch nur einen einzigen Repräsentanten des Moleküls: $MeHl_2 \cdot 5 NH_3$—

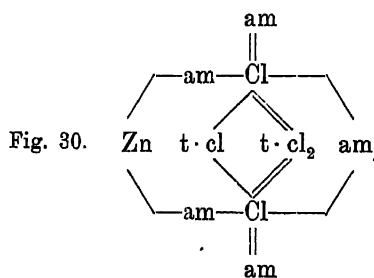
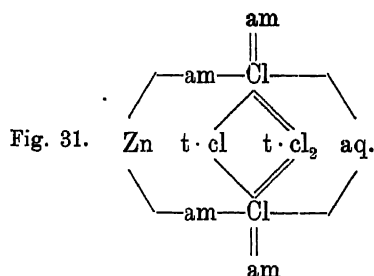
Fig. 30.

: $ZnCl_2 \cdot 5$ am und das sich von ihm durch Ersatz von (am)3 ableitende Tetrammino-aquo-Zinkchlorid:

Fig. 31.

Wird den normalen Hexamminosalzen auf irgendeine der bekannten Weisen Ammoniak entzogen, so treten, der allenthalben

von der Natur bevorzugten Bilateralsymmetrie wegen, die ihre leicht übersehbaren Gründe hat, nicht ein, sondern zwei Moleküle $=NH_3$ aus, um Körper der allgemeinen Form:

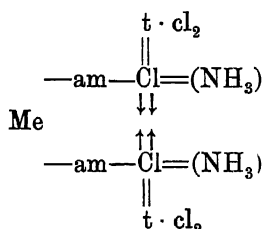
$$
\mathrm{Me}\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -am-Cl=(NH_3) \\ \quad\quad\quad\;\; \downarrow\downarrow \\ \quad\quad\quad\;\; \uparrow\uparrow \\ -am-Cl=(NH_3) \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \end{array}
$$

: ($MeHl_2 \cdot 4\,am$) zu bilden. Ihr entsprechen die Salze: $BaCl_2 \cdot 4\,am$; $CaCl_2 \cdot 4\,am$; $CdI_2 \cdot 4\,am$ und die Verbindung: $CdCl_2 \cdot 4\,CH_3 \cdot NH_2$. Hier ist das Ammoniakan durch das gleichwertige „Methylaminan“:

Fig. 32.

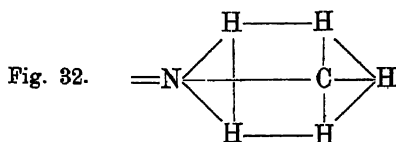
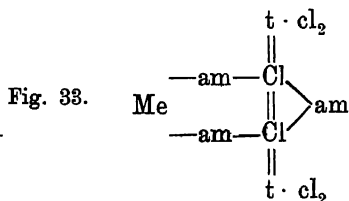
$$
=N\begin{array}{c} H - H \\ \diagup\ |\quad\;\ |\ \diagdown \\ -\!-\!-\!-\; C \\ \diagdown\ |\quad\;\ |\ \diagup \\ H - H \end{array} H
$$

ersetzt. Die „Triammoniakanformel“

Fig. 33.

$$
\mathrm{Me}\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -am-Cl\diagdown \\ \quad\quad\quad\;\; \|\quad > am \\ -am-Cl\diagup \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \end{array}
$$

ist nur durch die Kadmiumsalze: $CdCl_2 \cdot 3\,am$ und ($CdCl_2 \cdot 3\,am$) vertreten. Sie bilden den Uebergang zu den Diaminsalzen:

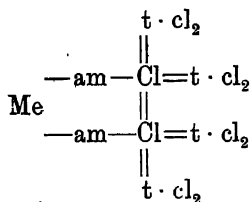
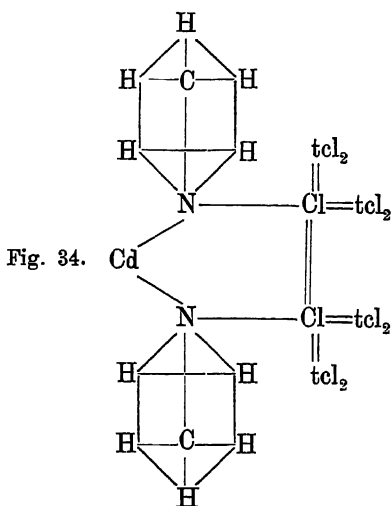
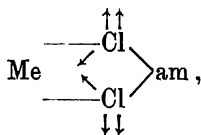
$$
\mathrm{Me}\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -am-Cl=t\cdot cl_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -am-Cl=t\cdot cl_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\; t\cdot cl_2 \end{array}
$$

[$MeCl_2 \cdot 2\,NH_3$] → $CaCl_2 \cdot 2\,NH_3$; $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_3$; $ZnBr_2 \cdot 2\,NH_3$; $CdCl_2 \cdot 2\,NH_3$; $CdBr_2 \cdot 2\,NH_3$; $CdJ_2 \cdot 2\,NH_3$, zu denen sich noch gesellt das Di(methylamino)-Kadmiumchlorid: ($CdCl_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot CH_3$) =

Fig. 34.

Die letzten Moleküle Ammoniak auszutreiben hat schon seine Schwierigkeiten, da wir damit zu den höchstthermonisierten, „wasserfreien" Verbindungen gelangen. Das letzte Zwischenprodukt sind die „Monoamino-Metallhalogenverbindungen"

$$\text{Me}\begin{matrix} \uparrow\uparrow \\ \text{—Cl} \\ \swarrow \quad \nwarrow \\ \text{—Cl} \\ \downarrow\downarrow \end{matrix} \Big\rangle \text{am},$$

vertreten durch: ($ZnCl_2 \cdot am$) und ($CdCl_2 \cdot am$).

Aus allem diesem geht hervor, daß man „Ammoniakadditionsprodukte" als solche Metalldihalogenide ansehen kann, in denen das „Kristallwasser" (Aquan) durch gleichwertiges „Kristallammoniak" (Ammoniakan) ersetzt worden ist. Die ganze große Gruppe der „basenhaltigen Halogenide" mitsamt der sog. Komplexchemie (auf die ich später besonders zurückkommen will) gehört in diese Gruppe und bietet von nun an der Erklärung und der theoretisch-konstruktiven Behandlung keine Schwierigkeiten mehr.

Das werden wir sehen bei den folgenden Erörterungen über einige „Hydroxylaminadditionsprodukte" der Dihalogenide, denen ebenfalls bis heute eine erkenntnistheoretische, rationelle Formel nicht zugelegt werden konnte. Die grundlegende Frage ist die: Welche Formel haben wir dem sich mit Metallchloriden vereinigenden monomolekularen „Hydroxylaminan" zuzuerteilen? Ein Blick auf die in Frage kommenden, durch die Analyse festgelegten Formeln

ıne weiteres, daß auch diese Base, welche sich vom wahren amin", ebenso wie „Aquan" von „Wasser" unterscheidet, tig sein muß. Als Verbindung mit stark überwiegendem arakter kann seine „Zweiwertigkeit" wohl nur durch das wirken des Stickstoffatomes mit dem O-Atom begründet sein. · kommt allein die energetisch schon vereinfachte Formel:

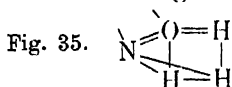
Fig. 35.

: =($NH_2 \cdot OH$) in Frage; denn sie zeigt uns einerseits die Abhängigkeit zweier Wasserstoffatome vom Stickstoff und hebt die Zugehörigkeit des einen H zum benachbarten O hervor. entspricht der heterozyklische -N·O·H-Ring der monistischen ıg von der Welt chemischer Verbindungen und findet seine Ana- eterozyklischen Teile der aromatischen Chemie. theoretisch möglichen Formen der Hydroxylaminderivate der zweiwertiger Metalle stimmen mut. mut. durchaus mit „Ammoniakan"- oder „Aquanderivate" überein. So leiten Schwierigkeit vom ($CaCl_2 \cdot 6aq$), indem eines der =O<H H

Fig. 36.

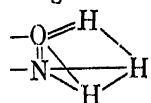
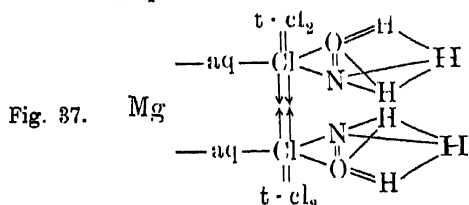
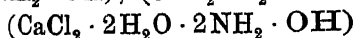
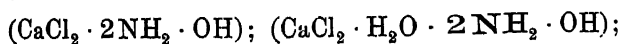
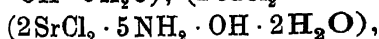
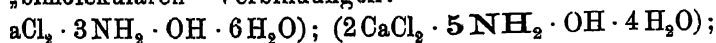
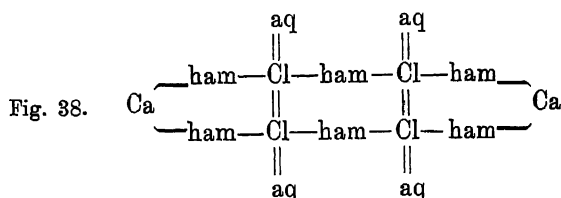
ersetzt ist, das ($CaCl_2 \cdot 5H_2O \cdot NH_2 \cdot OH$), vom aq) das ($BaCl_2 \cdot 2H_2O \cdot NH_2 \cdot OH$) und vom ($MeCl_2 \cdot 4aq$) das $H_2O \cdot 2NH_2 \cdot OH$) ab.

ıe Konstruktion entspricht der Fig. 37, wobei zu bemerken „ham" und „aq" auch ihre Plätze wechseln können.

Fig. 37. Mg

ı sind noch bekannt die hier einzureihenden Salze:

($CaCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot OH$); ($CaCl_2 \cdot H_2O \cdot 2NH_2 \cdot OH$);
($CaCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_2 \cdot OH$)

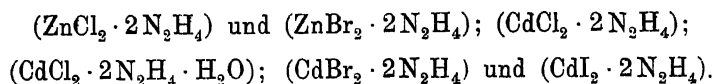
„bimolekularen" Verbindungen:

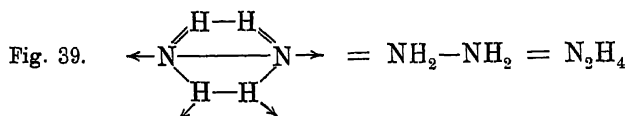
$aCl_2 \cdot 3NH_2 \cdot OH \cdot 6H_2O$); ($2CaCl_2 \cdot 5NH_2 \cdot OH \cdot 4H_2O$);
($2SrCl_2 \cdot 5NH_2 \cdot OH \cdot 2H_2O$),

von denen ich nur das eine als „Doppelsalz" Fig. 38

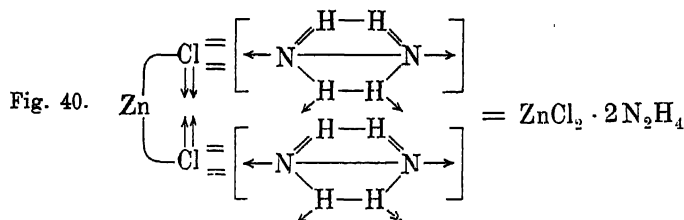
```
                aq         aq
                ‖          ‖
        ─ham───Cl───ham───Cl───ham─
Fig. 38. Ca     ‖          ‖         Ca
        ─ham───Cl───ham───Cl───ham─
                ‖          ‖
                aq         aq
```

zu formulieren brauche, von dem sich dann sofort die anderen ab leiten lassen.

Auch das „Hydrazin": ($NH_2—NH_2$) vereinigt sich mit ZnCl und $ZnBr_2$ zu den Salzen:

$(ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4)$ und $(ZnBr_2 \cdot 2N_2H_4)$; $(CdCl_2 \cdot 2N_2H_4)$;

$(CdCl_2 \cdot 2N_2H_4 \cdot H_2O)$; $(CdBr_2 \cdot 2N_2H_4)$ und $(CdI_2 \cdot 2N_2H_4)$.

Das darin enthaltene monomolekulare „Hydrazinan" ist, seine Eigenschaften entsprechend, vierwertig. Ihm kommt die hetero zyklische sechsgliedrige Formel Fig. 39

```
            H—H
          ⫽     ⫽
Fig. 39. ←N———————N→  = NH2—NH2 = N2H4
          \      /
           H—H
          ↙     ↘
```

zu. Demgemäß muß man der ersten von beiden Verbindungen di Konstitution

```
                      H—H
        ┌Cl≡ [←N—————————N→]
        │ ⇊        H—H
Fig. 40. Zn        ↙     ↘          = ZnCl2 · 2N2H4
        │ ⇈           H—H
        └Cl≡ [←N—————————N→]
                   H—H
                  ↙     ↘
```

zuerteilen, oder besser noch, seinem komplexen Verhalten gemä einen Teil der Base zwischen Zn und Cl_2 schieben.

Dem Diamid gleichzustellen ist das Aethylendiami

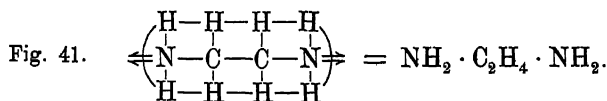
```
           H—H—H—H
           |  |  |  |
Fig. 41. ⇐N—C—C—N⇒  = NH2 · C2H4 · NH2.
           |  |  |  |
           H—H—H—H
```

Dem beschriebenen Salze: $ZnCl_2 \cdot 3(C_2H_4[NH_2]_2)$ entspricht d Fig. 42:

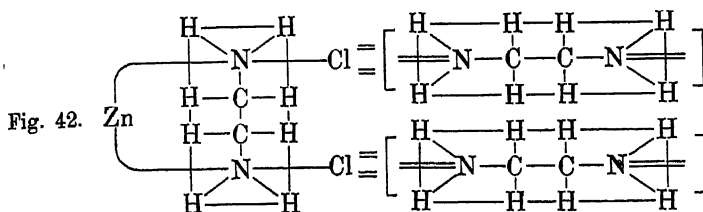
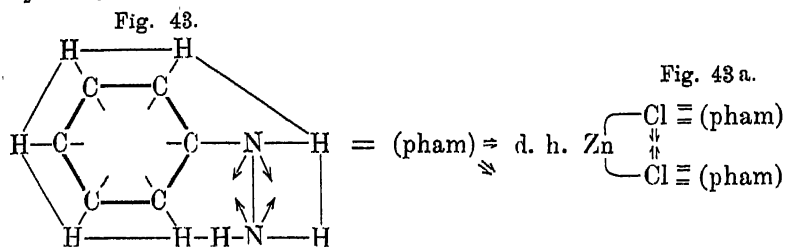
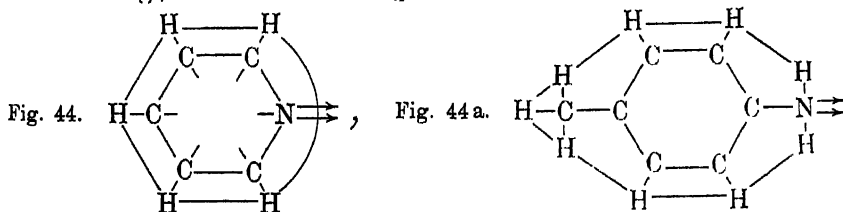
Fig. 42.

Den beiden Diaminen ähnlich verhält sich Phenylhydrazin, das als vierwertiges „Phenylhydrazinan" Fig. 43 in der Verbindung $ZnCl_2 \cdot 2(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)$ vorkommt. Es entspricht dem Bilde

Fig. 43.

= (pham) d. h. Zn ⟨ Cl ≡ (pham), Cl ≡ (pham)

Fig. 43 a.

Auch in diesem Falle lassen sich zwei (pham) zwischen Zn und Cl einordnen.

Pyridin, Pikolin, Anilin, Toluidin, Xylidin und Homologe sind, wenn sie in komplexer Form zwischen Metall und Halogen oder an Stelle von Kristallwasser der Metallhalogenide treten (d. h. als monomolekulare Pyridinan, Pikolinan, Anilinan, Toluidinan usw.), wie dieses zweiwertig, ihren Formeln Fig. 44 u. 44a:

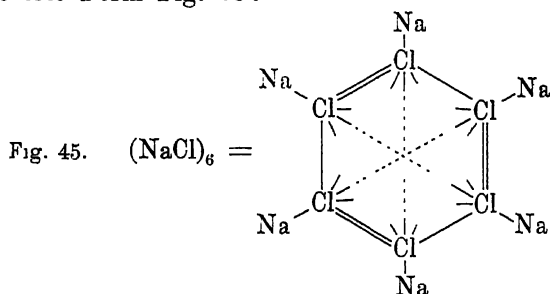
Fig. 44. Fig. 44 a.

usw. entsprechend.

Von solchen Salzen kennen wir:

$ZnCl_2 \cdot 2$ Pyridin (pyridan: pydan); $(ZnCl_2 \cdot 2\text{pydan} \cdot H_2O)$; $(ZnCl_2 \cdot 2\alpha \cdot CH_3 \cdot C_5H_4N)$; $(ZnCl_2 \cdot 2[\beta \cdot CH_3 \cdot C_5 \cdot H_4N])$; $(ZnCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2)$; $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot aq$ usw. und entsprechende „Basenadditionsprodukte" aus $ZnBr_2$ und ZnJ_2.

Zum Schlusse wende ich mich zu der durch zahlreiche Repräsentanten vertretenen Gruppe der „Doppelsalze" der Dihalogenide zweiwertiger Metalle. Auch für sie hat man bis jetzt rationelle

Formeln nicht aufzustellen vermocht. Man mußte die Bruttoformeln im Sinne des Ausdruckes: $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ nebeneinander stellen. Ihre molekulare Zusammensetzung blieb unenthüllt. Erst neuerdings hat Paul Pfeiffer[1]) einen Versuch gemacht, Licht in die dunkle Sache zu tragen. Er glaubt, „daß unsere Valenzvorstellungen zum Verständnis des Aufbaues solcher chemischen Verbindungen ebenfalls ausreichen, wenn wir außer den Hauptvalenzen noch die Wernerschen Nebenvalenzen (!), zu Hilfe nehmen". Untersucht man theoretisch, nach den grundlegenden Arbeiten von W. L. und W. H. Bragg, den Kochsalzkristall, indem man ihn sich mit Hilfe unserer stereochemischen Atommodelle aufbaut, so erhält man das überraschende Ergebnis, daß, entsprechend der Braggschen Auffassung, im Kochsalzkristall jedes einzelne Na-Atom räumlich symmetrisch von 6-Cl-Atomen und jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von 6-Na-Atomen umgeben ist. Genau dasselbe Resultat erscheint unter Zugrundelegung der Bülowschen Theorie. Im festen Chlornatrium, dem dritten Aggregatzustande des monomolekularen NaCl-Gases, sind sechs Moleküle innig verkettet. Allen normalen Metallchloriden liegt, der Siebenwertigkeit des Chlors entsprechend, der von der Natur unbedingt bevorzugte sechsgliedrige, hier der Chlorolring — die planimetrische Projektion eines dreiseitigen Prismas oder eines regulären Oktaeders S. 204 ff. — zugrunde. Da NaCl ohne Aquan kristallisiert, so kommt ihm die tote Form Fig. 45:

Fig. 45. $(NaCl)_6$ =

zu, in welchem jedes Atom zu allen übrigen durchaus symmetrisch gelegen ist und die gesamten Chloratome unter sich fest verbunden sind.

Nach der „modernen Theorie der Doppelsalze" sollen zwei Metallhalogenide des einen Halogenids mit seinen Nebenvalenzen sich an das zweite Halogenid binden, wobei das nega-

[1]) Paul Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindung. Zeitschr. f. anorg. Chem. 92. 376 (1915).

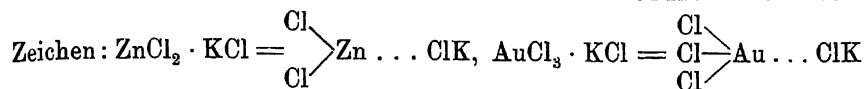
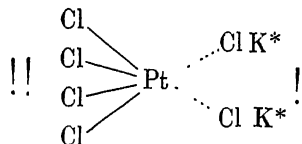
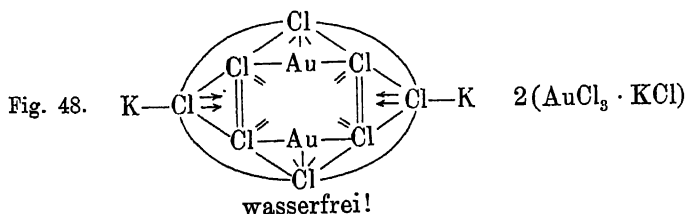
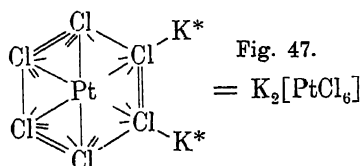
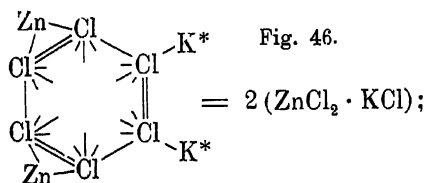
tive Metallatom als Zentralatom wirkt. Das drückt „die neuere Theorie Pfeiffers“ aus durch die rein formalistischen Zeichen: $ZnCl_2 \cdot KCl = \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \rangle Zn \ldots ClK$, $AuCl_3 \cdot KCl = \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \rangle Au \ldots ClK$ und $PtCl_4 . 2KCl(K_2PtCl_6)$ durch:

$$!! \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \rangle Pt \begin{matrix} \ldots Cl\,K^* \\ \ldots Cl\,K^* \end{matrix} !$$

Daß solche Theorien, in denen Nebenvalenzen, je nach Belieben, auftreten oder in der Versenkung verschwinden, den Boden scharf umrissener Forschung verlassen und eine schwankende Vorstellung an die Stelle festbegründeter, unabänderlicher Grundsätze stellen, dient nicht zum zielsicheren Aufbau schwer erklärbarer Gebiete. Wie anders, wenn man den Halogenen die ihnen ihrer Stellung im periodischen System entsprechende, unabänderliche Wertigkeit, die nicht hin und her schaukelt, zuerteilt und alle Verbindungen auf die monistische Tendenz der Natur zur „Ringbildung“ im stereometrischen Sinne zurückführt! Dann ergeben sich ohne allen und jeden Zwang, und unter Ausschaltung aller Hilfshypothesen — die ja nur ein Zeichen der Schwäche der zugrunde liegenden Theorie sind — Formeln, die sich rein konstruktiv von jener vorstehenden Kochsalzformel dadurch ableiten, daß das einwertige Natrium durch äquivalente Mengen anderer Metalle ersetzt worden ist. Wendet man das auf die Pfeifferschen Beispiele an, so ergeben sich:

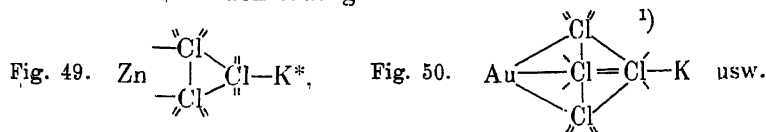
Fig. 46. $= 2(ZnCl_2 \cdot KCl)$;

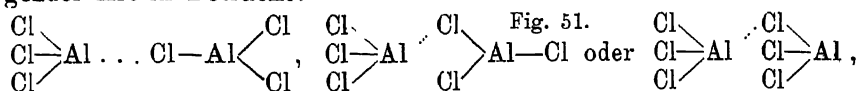
Fig. 47. $= K_2[PtCl_6]$

Fig. 48. $2(AuCl_3 \cdot KCl)$

wasserfrei!

(wobei die nach außen gezeichneten Metallatome natürlich im Innern des Prismas oder Oktaeders liegen)

oder einfachst „für den Hausgebrauch“:

Fig. 49. Zn $\begin{matrix}—Cl \\ | \\ —Cl\end{matrix}$ Cl—K*, Fig. 50. Au Cl=Cl—K usw.[1]

Zu den Doppelsalzen gehören nach P. Pfeiffer aber besonders auch die polymeren Metallhalogenide, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid usw., die den Formeln Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6 entsprechend bimolekular sind. Für sie kommen nach ihm nur die „neueren“ Formeln folgender Art in Betracht:

$Cl_3{>}Al \ldots Cl—Al{<}^{Cl}_{Cl}$, $Cl_3{>}Al \cdots Cl{>}Al—Cl$ oder $Cl_3{>}Al \cdots Cl_3{>}Al$, Fig. 51.

„zwischen denen bei dem Stande unserer heutigen Kenntnisse noch keine sichere Entscheidung getroffen werden kann“. Das kann man ohne weiteres verstehen: denn eine Lehre, welche gestattet, dem Aluminium neben den drei Hauptvalenzen noch eine beliebige Anzahl von „Nebenvalenzen“ zuzuerteilen, verläßt den Boden einer exakten Erkenntnistheorie.

$2(AlCl_3)$ ist auszudrücken durch Fig. 52:

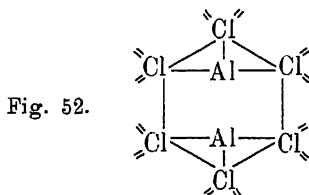
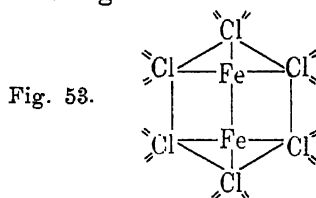
Fig. 52.

und $(FeCl_3)_2$[1] durch Fig. 53:

Fig. 53.

Während wir, soweit ich sehe, Doppelsalze des Barium-, Strontium-, Kalziumchlorids nicht kennen, finden wir sie massenhaft bei den Magnesiumhalogeniden. Wenden wir uns vor allem zum technisch so überaus wichtigen Karnallit: $(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O)$.

[1]) Au und Fe, in die VIII. Gruppe des „revidierten“ periodischen Systemes — siehe Anhang S. 210 — gehörend, sind vierwertig.

Seine Formel ist natürlich zu verdoppeln, da ihm der Chlorolring zugrunde liegt. Es ergibt sich wieder mit Notwendigkeit, d. h. ohne uns den leisesten Zwang anzutun, die Formel Fig. 54:

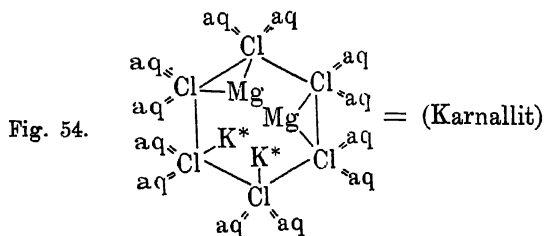
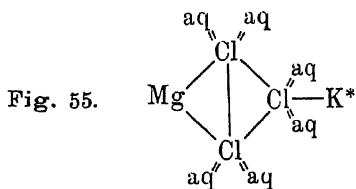
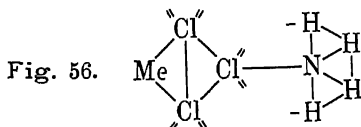
Fig. 54. = (Karnallit)

oder bewußt einfacher:

Fig. 55.

Diesem Aufbau völlig ähnlich sind: ($MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6\,H_2O$); ($MgJ_2 \cdot KJ \cdot 6H_2O$); ($MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6aq$); ($MgBr_2 \cdot NH_4Br \cdot 6aq$); ($MgJ_2 \cdot NH_4J \cdot 6\,aq$); ($MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6\,aq$); ($MgBr_2 \cdot CsBr \cdot 6\,aq$), und Salze, die sich von ihnen durch Austritt von Aquan, wofür Wärmestoff eintreten kann, ableiten, wie: $MgF_2 \cdot KF$; $MgF_2 \cdot NaF$; $BeF_2 \cdot KF$; $BeF_2 \cdot NaF$; $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,aq$; $ZnBr_2 \cdot NH_4 \cdot Br \cdot x\,aq$; $ZnBr_2 \cdot NaBr \cdot aq$; $ZnBr_2 \cdot NaBr \cdot H_2O$; $ZnF_2 \cdot KF$; $ZnCl_2 \cdot KCl \cdot 2\,H_2O$; $ZnBr_2 \cdot KBr \cdot 2\,H_2O$; $ZnJ_2 \cdot KJ$; $ZnF_2 \cdot NaF$ und **$CdCl_2 \cdot NH_4Cl$** Fig. 56.

Ein solches „Ammoniumdoppelsalz" hat die allgemeine vereinfachte Formel:

Fig. 56.

Ferner sind zu nennen: $CdBr_2 \cdot NH_4Br$; $CdBr_2 \cdot NH_4Br$; $CdBr_2 \cdot \cdot NH_4Br \cdot H_2O$; $CdJ_2 \cdot NH_4J \cdot H_2O$; $CdJ_2 \cdot NH_4J \cdot 2\,H_2O$; $CdCl_2 \cdot KCl$; $CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$; $CdBr_2 \cdot RbBr$.

Häufig kommt es auch vor, daß im „Doppelsalz" mehr als zwei Moleküle zusammengeschweißt sind, oder sich zwei Dichloride mit einem anderen verbunden haben, wie $MgF_2 \cdot 2\,KF$ oder der kristallwasserhaltige Tachhydrit: **$2\,MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\,H_2O$**. Ihre Zusammensetzung wird zwanglos ausgedrückt durch Fig. 57 u. 58:

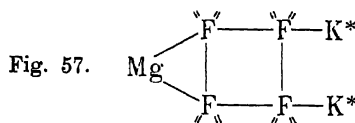
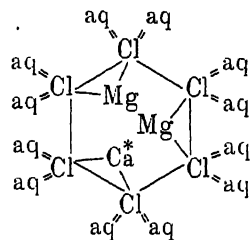
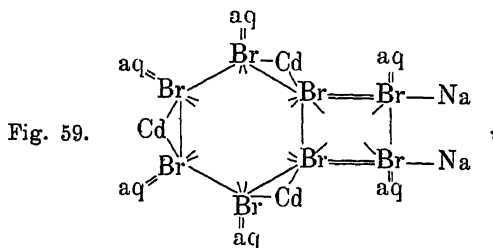



Fig. 57. und Fig. 58.

In diese Gruppe von Verbindungen gehören die Salze: $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$; $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot aq$; $ZnBr_2 \cdot NH_4Br$; $ZnBr_2 \cdot NH_4Br \cdot aq$; $ZnF_2 \cdot 2KF$; $ZnCl_2 \cdot 2HCl$; $ZnCl_2 \cdot 2KCl \cdot H_2O$; $ZnBr_2 \cdot 2KBr \cdot 2H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 2RbCl$; $ZnCl_2 \cdot 2CsCl$; $ZnCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$; $ZnBr_2 \cdot 2NaBr \cdot 5H_2O$; $ZnJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 3H_2O$; $ZnCl_2 \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$; $2ZnJ_2 \cdot 5H_2O$; $2CdCl_2 \cdot CsCl \cdot 7H_2O$; $CdJ_2 \cdot SrJ_2 \cdot 8H_2O$; $2CdCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 7H_2O$; $CdCl_2 \cdot 2CuCl_2 \cdot 12H_2O$; $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$.

Ebenso leicht leiten sich vom Chlorolring ab die Doppelsalze mit 4MeHl: $4MeCl_2 \ldots$: $ZnCl_2 \cdot 4NH_4Cl$; $CdCl_2 \cdot 4NH_4Cl$; $CdBr_2 \cdot 4NH_4Br$; $CdBr_2 \cdot 4KBr$; $CdJ_2 \cdot 4KJ$; $CdJ_2 \cdot 4KJ \cdot 2H_2O$; $CdCl_2 \cdot 4RbCl$; $CdBr_2 \cdot 4RbBr$.

Auch noch komplizierter gebaute Verbindungen, wie $3CdBr_2$ $2NaBr \cdot 6H_2O$ finden durch den Ausdruck:

Fig. 59.

unter steter Innehaltung der unabänderlichen Grundlagen der Bülowschen Theorie ihren präzisen Ausdruck.

III. Kapitel.

Die Halogenide von Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systemes, deren Ammino-, Aquo- und Zyanverbindungen.

Nach den heute herrschenden Anschauungen besitzen die Elemente der VIII. Gruppe des periodischen Systemes nicht nur wechselnde, sondern auch ganz verschiedene Valenzgrößen.

So z. B. sollen sein Eisen, Kobalt und Nickel zwei- und drei-, selten mehrwertig; die Metalle der Platingruppe erscheinen als zwei- und vierwertig, das Silber als ein-, das Kupfer als ein- und zweiwertig, und Gold als ein- und dreiwertig, wenn sie verglichen werden mit dem seither in den Chloriden als einwertig eingeschätzten Halogenen.

Diese Anschauung ist aufzugeben und zu ersetzen durch die feste Regel: „Die gesamten Elemente der VIII. Gruppe des revidierten periodischen Systemes, siehe Anhang, welche alle wahren Metalle mit gefärbten Oxyden oder Hydroxyden in sich aufnimmt, sind, ohne Ausnahme, vierwertig. Indessen neigen vor allen die nicht zur Platingruppe gehörenden Metallatome dazu, sich miteinander zu Doppelatomen zu vereinigen, die dann in atomistischem (altem) Sinne als: ein-, zwei- und dreiwertig, den Formeln —Ag≡Ag—, —[Cu≡Cu]—, =[Cu=Cu]=, —Au≡Au—, ≡Au—Au≡, =Fe≡Fe= und ≡Fe—Fe≡, =Ni≡Ni= und ≡Ni—Ni≡, =Co≡Co= und ≡Co—Co≡ entsprechend erscheinen.“

Die Tatsache, daß Halogenide mit seltensten Ausnahmen nicht mono- sondern polymolekular sind, ist eine bekannte und völlig unbestrittene Tatsache. Das Eisenchlorid entspricht z. B. in Dampfform zuerst der Formel: $(FeCl_3)_2$, und das Molybdochlorid ist unter ähnlichen Umständen trimolekular: $(MoCl_2)_3$.

„In einzelnen Fällen sind auch Additionsprodukte[1], die sich aus Halogeniden bilden, polymolekular, woraus auf den polymeren Zustand der zugehörigen Halogenide geschlossen werden muß. Dies ist z. B. der Fall bei dem Additionsprodukt von einem Molekül PCl_3 an $PtCl_2$, welches der Formel $(PtCl_2 \cdot PCl_3)_2$ entspricht[2], so daß das Platochlorid bimolekular sein muß.“

In wäßriger Lösung sind nach Werner (l. c.) auch Kadmium-, Zink- und Quecksilberhalogenide polymer und ebenso Kupfer- und Silberhalogenide, wenn man ihre Molekulargröße in organischen Lösungsmitteln bestimmt. „Ferner zeigen verschiedene Halogenide von Alkalimetallen in Aethylalkohol, normalem Propylalkohol und Amylalkohol Tendenz zur Bildung polymerer Moleküle und haben

---

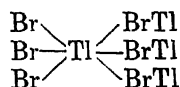
[1]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorg. Chem. S. 105.

[2]) A. Rosenheim u. Löwenstamm, Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 394 [1904].

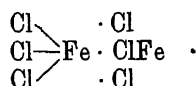
in Essigsäure doppeltes Molekulargewicht. — Ebenso ist Chlorwasserstoff in Ameisensäure bimolekular. — Auch in Schwefeldioxyd zeigen eine ganze Reihe von Halogeniden komplexe Moleküle" [1]). Daraus kann man mit Recht folgern, daß die Halogenide ganz allgemein die Fähigkeit besitzen, unterhalb bestimmter Temperaturen sich zu polymerisieren.

Diese Verhältnisse unter Zugrundelegung unserer so überaus wertvollen Valenztheorie zu erklären, ist — in allen ihren Konsequenzen — bis heute noch nicht gelungen; denn die nach dieser Richtung hin von Werner, Pfeiffer u. a. auf Grund der Lehre von den Haupt- und Nebenvalenzen unternommenen Versuche, befriedigen nicht einmal ihre Urheber.

Die Verbindung $TlBr_3 . 3TlBr$, die im gleichen Molekül also drei- und einwertiges Thallium enthalten soll, wird durch den Ausdruck:

```
Br\       /BrTl
Br—>Tl<—BrTl
Br/       \BrTl
```

beformelt und aus dieser doch völlig willkürlichen Formel geschlossen, daß, „wenn sich die von verschiedenen Halogenierungsstufen desselben Elementes derivierenden Halogenide zu Halogensalzen vereinigen können, daß sich dann auch Moleküle desselben Halogenids miteinander verbinden werden."

So kommt Werner denn dazu, dem $(FeCl_3)_2$ das Formelbild:

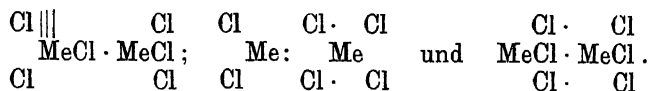
```
Cl\      · Cl
Cl—>Fe · ClFe
Cl/      · Cl
```

zuzuerteilen. Beide Eisenatome sind dreiwertig, das eine von beiden soll aber im gleichen Molekül (!) noch drei Nebenvalenzen haben. Es wird wohl schwer sein, die Willkürlichkeit theoretischer Betrachtungen noch weiter zu treiben.

Diese Wernersche Auffassung soll die zahlreichen „zur Erklärung der Konstitution polymerer Halogenide aufgestellten Hypothesen, welche Bindungen zwischen den Metallatomen oder zwischen Halogenatomen voraussetzten, ausschalten".

Doch auch hier treten dem verdienstvollen Forscher sofort die sich erhebenden Schwierigkeiten entgegen; denn er bemerkt selber, daß damit die Konstitutionsfrage nur im Prinzip gelöst (?) wäre, daß aber über die speziellen Konstitutionsverhältnisse der einzelnen polymeren

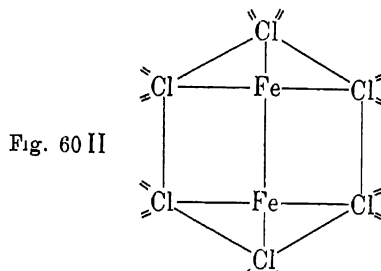
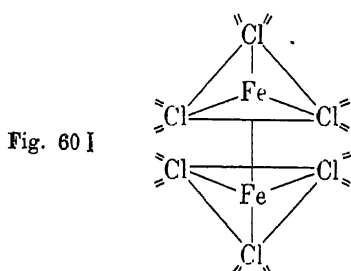
[1]) Walden u. Zentnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 587 [1902].

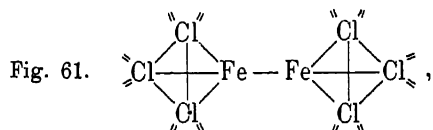
Halogenide noch nichts ausgesagt sei; denn es bestehen für die Formulierung der Halogenide der dreiwertigen Elemente die folgenden Möglichkeiten (!):

```
Cl|||        Cl   Cl     Cl·  Cl           Cl·   Cl
  MeCl·MeCl ;    Me:    Me      und   MeCl·MeCl .
Cl           Cl   Cl     Cl·  Cl           Cl·   Cl
```

Mit Recht lehnt der Vater des Gedankens es ab zu entscheiden, „welche dieser Konstitutionsformeln in den einzelnen Fällen die wahrscheinlichsten sind“: denn man wird ihnen einen bleibenden, wissenschaftlichen Wert glattweg absprechen müssen.

Die Sachlage bekommt sofort ein anderes Gesicht unter Berücksichtigung der diesem Kapitel vorangestellten „Regel“, wonach die Elemente der VIII. Gruppe des periodischen Systemes, alle Metalle, welche gefärbte Oxyde liefern, umfassend, ohne Ausnahme vierwertig sind, und der Annahme von der Siebenwertigkeit der Halogene.

Das dem gasförmigen Eisenchlorid: $(FeCl_3)_2 = Fe_2Cl_6$ entsprechende Molekül erhält die rationelle Formel Fig. 60 I, der nur noch eine zweite planimetrische Fig. 60 II gegenüberzustellen ist:

Fig. 60 I   Fig. 60 II

I unterscheidet sich von II prinzipiell dadurch, daß in ihr die gesamten Chloratome zu den beiden, unter sich in der Oxydstufe einfach gebundenen Eisenatomen völlig symmetrisch gelagert sind. Um jedes der beiden Atome des Eisenmoleküls: [≡Fe—Fe≡] gruppieren sich drei, mit sich selbst verkettete Chloratome, entsprechend dem noch einfacheren Symbol:

```
            Cl           Cl
Fig. 61.  Cl——Fe — Fe——Cl ,
            Cl           Cl
```

deren restierende Chlorvalenzen bei der hohen, für die Vergasung des festen Eisenchlorides $(FeCl_3)_a$ notwendigen Temperatur durch die entsprechenden Mengen Wärmequanten abgesättigt worden sind.

Dem gasförmigen Eisenchloridmolekül kommt also bei der Temperatur von 320—440° die Formel $Fe_2Cl_6 \cdot 24tcl$ = (Fig. 62)

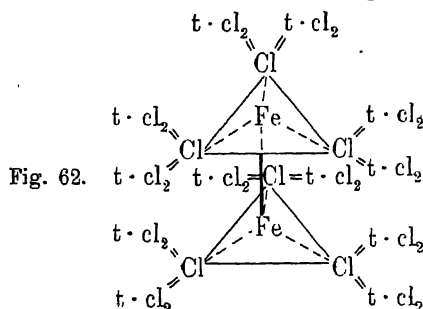
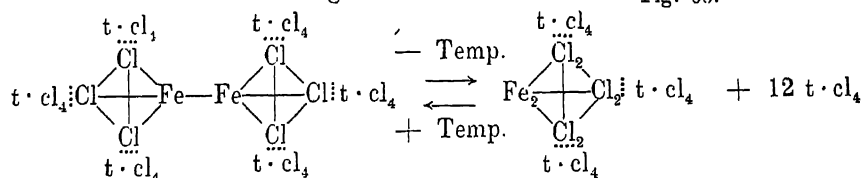
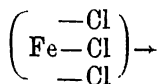
Fig. 62.

zu. Die erste der Valenzen jedes der sechs siebenwertigen Chloratome ist mit Eisen verbunden, die folgenden beiden mit je zwei benachbarten, der gleichen „Sphäre“ angehörenden Chloratomen, und die übriggebliebenen je vier sind durch entsprechende Mengen stabil gebundener Wärmequanten abgesättigt. Die einzelnen Moleküle: [$Fe_2Cl_6 \cdot 24$ tcl] selbst werden durch die Massenwirkung dazwischengeschobenen labilen Wärmestoffes, wie in einer Lösung, auseinandergehalten. Verschwindet der Ueberschuß durch geeignete Abkühlung, so geht der gasförmige Zustand unterhalb 280° in den festen über, wobei eine entsprechende (stöchiometrische) Menge stabil (latent) gebundener Thermonen in Freiheit gesetzt (abdestilliert) werden muß. Das könnte man schematisch ausdrücken in Form der energetisch-konstitutionellen Gleichung:

Fig. 63.

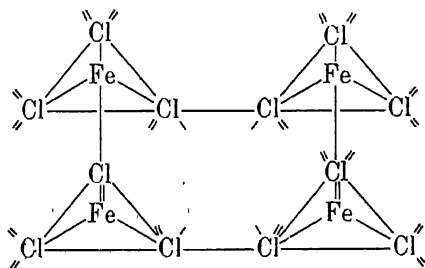
```
          t·cl4        t·cl4                       t·cl4
           Cl           Cl        — Temp.          Cl2
t·cl4:Cl——+——Fe—Fe——+——Cl:t·cl4   ⇄    Fe2——+——Cl2: t·cl4  + 12 t·cl4
           Cl           Cl        + Temp.          Cl2
          t·cl4        t·cl4                       t·cl4
```

Da die Reaktion eine rückläufige ist, unterliegt sie den Gesetzen der Massenwirkung und somit der Gleichung: $\frac{a}{b \cdot c} = K.$

Steigert man dagegen die Hitzezufuhr mehr und mehr, so tritt eine noch weitergehende Dissoziation ein: Das gasförmige, zweimolekülige Eisenchlorid wird zwischen 750—1050° einmolekülig. Die letzte Bindung zwischen den beiden vierwertigen Eisenatomen wird durch die erhöhte Temperatur gelockert, dann aufgehoben, indem sich unter den obwaltenden neuen Bedingungen ein entsprechendes Wärmequantum als integrierender Bestandteil des Moleküls:

$$\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}-\mathrm{Cl}\\-\mathrm{Cl}\\-\mathrm{Cl}\end{matrix}\right)\rightarrow$$

anlagert.

Im alten Sinne würde man von einer „freien" Valenz reden, so wie man etwa vom dreiwertigen Kohlenstoff im Triphenylmethyl spricht, während wir auch in diesem Falle nichts anderes vor uns haben, als vierwertigen Kohlenstoff, dessen drei Wertigkeiten mit $C_6H_5\rightarrow$, und dessen letzte mit stabilem, latentem Wärmestoff abgesättigt ist. Durch ihn ist in allererster Linie die große Reaktionsfähigkeit des Körpers bedingt.

Die Bindungsstärke zwischen $\equiv$Fe— und —Fe$\equiv$ gegen verstärkte Thermonmassenwirkung ist also eine geringere als die zwischen Fe und Cl, welche sich im Schlußakt der Aufspaltung ja erst bei solchen Hitzegraden vollziehen könnte, bei denen Eisen in den gasförmigen Zustand übergegangen ist; nachdem die Zwischenstadien $\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}-\mathrm{Cl}\\-\mathrm{Cl}\end{matrix}\right)\begin{matrix}\rightarrow\\\rightarrow\end{matrix}$ und $\left(\mathrm{Fe}-\mathrm{Cl}\right)\begin{matrix}\rightarrow\\\rightarrow\\\rightarrow\end{matrix}$ durchlaufen worden sind. Aus alledem folgt mit zwingender Notwendigkeit, daß dem festen, wasserfreien Eisenchlorid die Molekulargröße: $(\mathrm{FeCl_3})\rightarrow]_a$

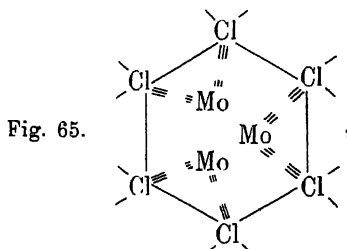
Fig. 64.

zukommt, wo a eine gerade Zahl und größer als zwei sein muß. Ich bevorzuge aus stereometrischen Gründen die vier, dem obenstehenden planimetrischen Ausdrucke entsprechend.

Daß die Zusammensetzung des Eisenchlorids der S. 51 vorangestellten Formel Fig. 60 I entspricht, geht mit Sicherheit aus den analytischen Befunden des Körpers hervor, da das gesamte in ihm vorhandene Chlor unter sich völlig gleichwertig ist, während sich das in der zweiten, unsymmetrischen, „zyklischen" Formel, die den sechsgliedrigen Chlorolring hat, nicht so verhält.

Darauf komme ich später noch einmal zurück.

Wir haben gesehen, daß das Molybdochlorid trimolekular $=(\mathrm{MoCl_2})_3$ ist. Da Molybdän in der sechsten Reihe des

periodischen Systems steht, so ist es unter allen Umständen sechswertig. Die festen Metallchloride enthalten den Chlorolring. Folglich hat das Salz in der inaktiven, toten Form die Konstitutionsformel Fig. 65:

Fig. 65.

welche zu allen möglichen Reaktionen befähigt ist, wegen der in ihr vorhandenen dreifachen Bindungen. Sie sind natürlich in erster Linie zum größeren Teil durch latente Wärmequanten abgesättigt.

Daß Platochlorid zum mindesten bimolekular sein muß, wurde schon bewiesen. Ihm ist deshalb die Grundformel Fig. 66:

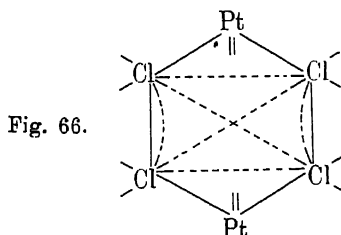
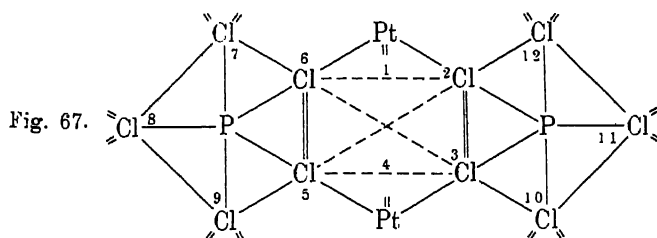
Fig. 66.

zuzuerteilen, aus der man ohne weiteres ersieht, daß es zu Additionsreaktionen neigt. Tatsächlich verbindet es sich ja auch nach Rosenheim und Löwenstamm (l. c.), zu dem Körper: $(PtCl_2 \cdot PCl_3)_2$. Ihm kommt die Konstitutionsformel Fig. 67:

Fig. 67.

zu. An einem mittleren, sechsgliedrigen, heterozyklischen „Platinochlorolring“ hängen in „akridinoider Form“ zwei fünfgliedrige „homozyklisch-heteromonozentrische Phosphochlorolringe“. Die Chloratome 2, 3 und 5, 6 sind die Binde-

glieder, welche den innigen, molekularen Zusammenhang der Phosphor- und Platinmoleküle vermitteln, da sie beiden gleichzeitig angehören:

In solche nahen Beziehungen geraten zwei Verbindungen stets, wenn sie überhaupt imstande sind sich zu einem mehr oder weniger festen Verbande zu vereinigen.

Dadurch wird aber auch ohne weiteres klar, daß durch „Solvensane“ und Thermonen die lockersten Bindungsstellen, und das sind die zwischen den „fremden Chlorverbindungen“ (im Gegensatz zu den „verwandten“): 2, 12; 3, 10; 5, 9 und 6, 7, am leichtesten aufgespalten und primär durch die wirkenden Mittel oder durch Wärmequanten ersetzt werden können.

Die auseinandergezogene Konstruktionsformel kann man vereinfacht, indessen weniger charakteristisch, schreiben Fig. 68:

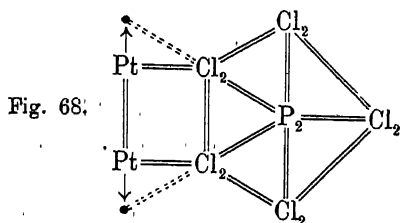
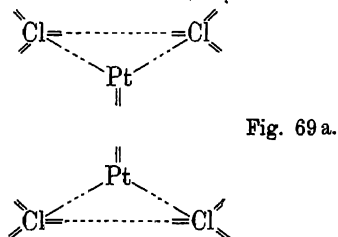
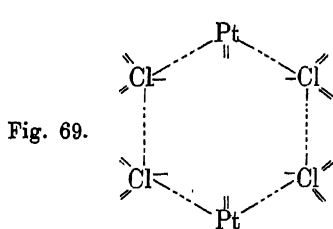



Fig. 68.

Dadurch soll angedeutet werden, daß das in verdünnten Lösungen durch Solvensan- oder Thermonwirkung schon verkleinerte Molekül durch innere körperliche Verdichtung (molekulare Konsolidierung) die Form der Fig. 68 angenommen hat. Sie kommt leicht zustande durch eine Drehung um die durchaus beständige =[Pt=Pt]=-Achse, während sich gleichzeitig die Chloratome 2, 3, 10, 11, 12 des fünfgliedrigen homozyklisch-heteromonozentrischen Phosphochlorolringes mit den entsprechenden Chloratomen des zweiten molekular vereinigen.

An dieser Stelle läßt sich auch noch die Frage erörtern, welche von den beiden möglichen Formeln des Platochlorids Fig. 69 u. 69a:

Fig. 69. Fig. 69a.

die wahrscheinlichere sei.

Ueberall, wo die Natur Neues geschaffen hat, baut sie — unter Berücksichtigung des Zweckbegriffes — mit den einfachsten, unabänderlichen Mitteln das Beständigste.

Das kommt im Aufbau von Fig. 69 vollendeter zum Ausdruck als in Fig. 69a, da dort ein jedes Chlor nicht nur mit dem „orthoständigen", sondern gleichzeitig auch mit Para- und Metachlor verbunden und außerdem noch mit dem benachbarten Platin verkettet ist. In vollem Gegensatz dazu steht Formel Fig. 69a, in der nicht, wie hier, alle vier Halogene — nur je zwei — unter sich gekuppelt sind. Ersteres ist nach rein mechanischen Prinzipien vollkommener versteift.

Dieses Streben nach molekularer Erstarkung läßt sich in den Grundsatz zusammenfassen: „Je mehr sich eine chemische Verbindung der festen Form seines Aggregatzustandes nähert, um so inniger ist die Verkettung aller an seinem inneren Aufbau beteiligten Atome unter sich."

Wie liegen denn nun noch die Stabilitätsverhältnisse bei dem mit dem Platochlorid verbundenen Phosphortrichlorid?

Daß PCl_3 bei bestimmten, höheren Temperaturen ein monomolekulares Gas ist, unterliegt keinem Zweifel, und daß dieses Gas durch Abspaltung von Thermonen oder, besser gesagt: stöchiometrischer Mengen Wärmestoffes in eine bimolekulare Form übergeht, ist ebenso sicher. Der Prozeß ist durch die rückläufige energetische Gleichung Fig. 70:

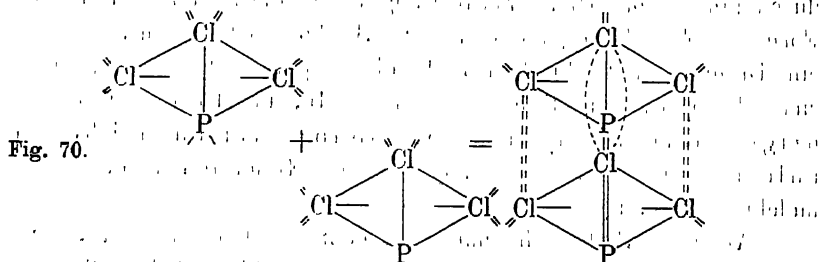
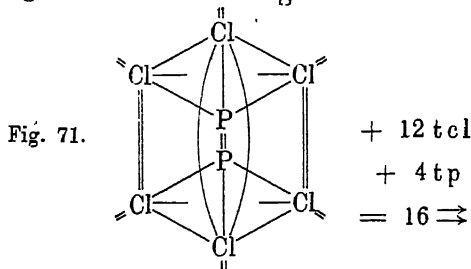
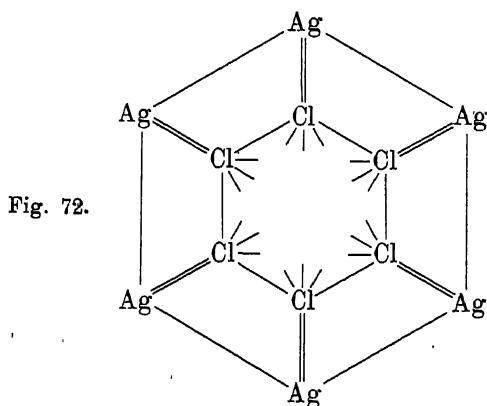
Fig. 70.

oder besser geschrieben durch Fig. 71:

Fig. 71.

zum Ausdruck zu bringen, welche die sich abspielenden Vorgänge der Vergasung und Wiederverflüssigung des Phosphortrichlorids in einfachster Weise, den längst bekannten Tatsachen entsprechend, darstellt.

Das ist ja das Wesen des symbolischen Ausdruckes einer neuen Theorie, daß er die Eigenschaften des ihm zugrunde liegenden Körpers dem wissenden Forscher bis in seine tiefsten Tiefen aufzudecken bestrebt sein muß.

Nur noch ein kurzes Wort über die Silberhalogenide: Es unterliegt nicht dem allergeringsten Zweifel, daß die von uns seither gebrauchte Formel AgCl gar nichts anderes andeuten kann, als daß die miteinander verbundenen Mengen Silber und Chlor in dem Verhältnis von 108 : 35,5 stehen. Daß die Substanz nicht monomolekular ist, bedarf überhaupt nicht der Eröterung.

Aus seiner besonderen Schwerlöslichkeit ist zu folgern, daß sein wahres Molekül ein gerades Vielfaches sein muß, und daß auch ihm der so stabile Chlorolring zugrunde liegen wird Fig. 72:

Fig. 72.

Dann erklären sich — wie bei den übrigen Elementen der VIII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente (siehe Anhang) — mit Leichtigkeit die Erscheinungen der Löslichkeit (Massenwirkung) in Ammoniak, Zyankali usw., unter Berücksichtigung meines vorangestellten Lehrsatzes, daß ein Körper sich nur dann in einer Flüssigkeit zu lösen vermag, wenn sich dessen (meist) zweiwertige Solvensane an ihn oder seine Teilstücke anlagern.

Dabei muß man immer bedenken, daß die Neigung der zweiwertigen Ammoniakane (sich vom Ammoniak ableitende Basen im weitesten Sinne oder die Muttersubstanz selber) dahin geht, sich

mit den Halogenen zu vereinigen, oder sich zwischen dies und dem Metallatom einzuschieben, wodurch eine besondere Art von Doppelsalzen entsteht.

Das bekannte, durch die gemeine Formel $Ag(NH_3)_2Cl$ oberflächlich bezeichnete Ammoniak-Additionsprodukt des Silberchlorides wäre durch das erkenntnistheoretische, unsere molekularen Anschauungen vertiefendes Bild Fig. 74, wo

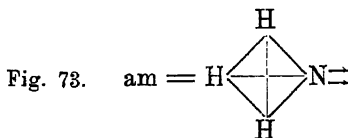
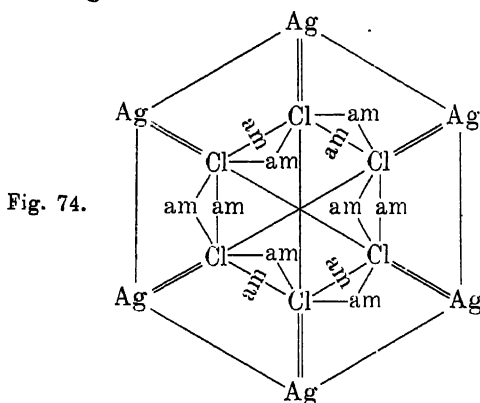
Fig. 73. am = H, H, H, N (Formelbild)

ist, zu kennzeichnen, oder besser noch seinem komplexen Charakter entprechend durch eine entsprechende Formel, in welcher die Ammoniakane zwischen Ag und Cl stehen.

Fig. 74.

Ich wende mich jetzt zum Kobalt, das sich durch die Fülle der sich von ihm ableitenden „komplexen Amminanverbindungen" und sonstige, besonders interessante Isomerieerscheinungen auszeichnet.

Nach den herrschenden Anschauungen zeigt Kobalt wechselnde Valenz: es soll zwei- und dreiwertig sein. Diese Wandlung vom rein wissenschaftlichen Standpunkt aus theoretisch erfolgreich zu erklären, ist seither nicht geglückt.

Untersucht man das „wasserfreie Kobaltochlorid" in Piperidin oder Pyridin ebullioskopisch[1]) oder in Chinolin nach der gleichen Methode[2]), so findet man, daß es monomolekular ist, während es, in Urethan gelöst, nach der Gefrierpunkts-

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 18 u. **23**.

[2]) Beckmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 241, 242 [1906].

methode gemessen, einen der Molekularformel Co_2Cl_4 entsprechenden Wert liefert[1]). Wir haben gesehen, daß die aufspaltende Wirkung der „Solvensane“ eine künstlerisch vollendetere ist, als die durch Hitze bewirkte, da die letztere weit leichter zu totalen Zersetzungen des Moleküles führt. — Aus dem erstgenannten Befunde müssen wir mit Sicherheit schließen, daß die drei genannten Basen diese weitgehende Spaltung eines ursprünglich polymeren Moleküls in ganz besonderer Weise begünstigen, indem sie sich anlagern; denn, ich wiederhole aufs neue: „ein Körper löst sich ja nur dann in einer Flüssigkeit, wenn deren Solvensane sich mit ihm zu vereinigen vermögen“.

Da Urethan eine so weit gehende Spaltung des Kobaltochlorides nicht zu bewirken vermag, so folgt, daß jener monomolekulare Zustand ein außergewöhnlicher ist, der deswegen nur einen ganz speziellen Fall in den allgemeinen Betrachtungen einnehmen kann. Er ist eine besondere Ausnahme, das doppelte Molekül oder sein Mehrfaches dagegen, nach dem sicheren Befunde der Gefrierpunktserniedrigung, der gewöhnliche, ebenso wie das Wasser nur in Dampfform der Formel H_2O entspricht.

Dem Kobaltochlorid kann als einheitlichem Körper in gewöhnlichen, nicht weiter dissoziierenden Lösungsmitteln also nur die rationelle Formel $(CoCl_2)_2$ oder als festem Körper das Symbol: $(CoCl_2)_{2a}$ zukommen.

Das ist auszudrücken durch das allen seinen Eigenschaften Rechnung tragende Bild Fig. 75:

Fig. 75.

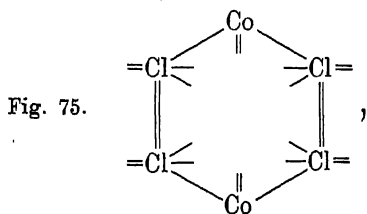
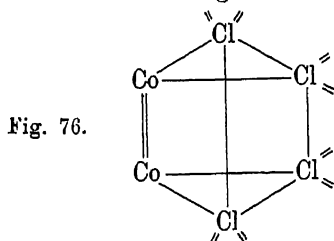
```
            Co
          /  ||  \
   =Cl<          >Cl=
     ||           ||
   =Cl<          >Cl=
          \  ||  /
            Co
```
,

das auch durch den Ausdruck Fig. 76:

Fig. 76.

---

[1]) N. Castro, Gaz. chim. ital. 28, II, 317.

ersetzt werden kann. Beide drücken im Grunde genommen genau dasselbe aus:

Jedes Atom der Kobaltoform: $\rightleftarrows$[Co=Co]$\rightleftarrows$ ist mit dem andern doppelt, mit zwei Chloren einfach gebunden, die wieder unter sich in innigem Konnex stehen.

Der Sechserring im stereometrischen Sinne (Prisma und Oktaeder) beherrscht also auch das Gebiet dieser Salze.

Die freien Valenzen sind durch entsprechende Wärmequanten, Thermonen: tco→ abgesättigt und werden durch chemisch wirkende Solvensane, die an ihre Stelle treten können, in Freiheit gesetzt.

Dieses reaktive Streben des $CoCl_2$ [1]) ist so groß, daß es, an der Luft liegend, allmählich wieder Feuchtigkeit anzieht und zuerst das Di-, dann das Tetra- und endlich das Hexahydrat bildet.

Das beständigste letztere entspricht also dem „normalen“, ungekünstelten Zustande, der Tatsache Rechnung tragend, daß es im umgekehrten Sinne aus seinen konzentriert-wäßrigen Lösungen als Hexahydrat auskristallisiert. Ihm kommt die Konstitutionsformel Fig. 77:

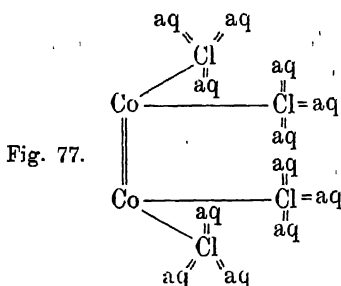
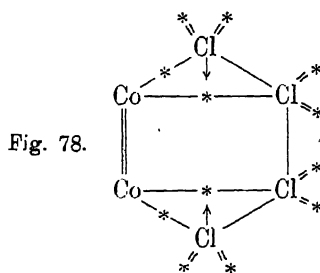
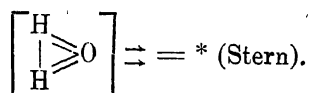
Fig. 77.

oder, was noch wahrscheinlicher ist (wie das erst später zum Ausdruck gebracht werden kann), das Symbol Fig. 78 zu.

Fig. 78.

[1]) Oechsner de Koninck, Bull. Acad. Belg. **1904**, 813; C. B. **1904**, II, 941.

Der Bequemlichkeit des Bildes wegen setze ich „Aquan“:

$$\left[\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \!\!>\!\! O\right]^{\overset{+}{\underset{-}{\rightarrow}}} = * \text{ (Stern).}$$

D. h. es hat sich zwischen jedes der Kobaltatome und das ihm zugehörende Chlor ein Aquan eingeschoben, das also beiden, dem kationischen und dem anionischen Teile angehört.

Zur Unterscheidung der nur mit Chlor oder allgemeiner nur mit einem „negativen“ Rest verketteten Aquane, von den mit zwei gleichen oder verschiedenen Atomen verbundenen sollen die ersteren als „extramolekulare“, die letzteren als „intramolekulare“ Aquane bezeichnet werden.

$Co_2Cl_4 \cdot 12$aq hat also acht extramolekulare und vier intramolekulare Aquangruppen, was rein empirisch und der kürzeren Schreibweise wegen — im Gegensatz zur obigen erkenntnistheoretischen Beformelung — sich durch den Bruttoausdruck: $Co_2Cl_4 \cdot (8\text{eaq} + 4\text{iaq})$ charakterisieren läßt.

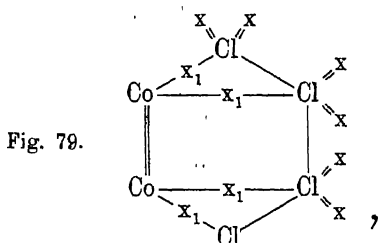
Von Hydraten des gleichen Salzes sind ferner bekannt: $CoCl_2 \cdot \cdot H_2O$; $CoCl_2 \cdot 1^1/_2$aq; $CoCl_2 \cdot 2$aq und $CoCl_2 \cdot 4$aq.

Während das Hexahydrat rosenrot ist, verändert sich die Farbe der Salze mit abnehmendem Wassergehalt immer mehr über Pfirsichblütenrot und den Nuancen des Violettes nach rein Blau hin.

Haben schon die Molekulargewichtsbestimmungen mit Sicherheit ergeben, daß Kobaltochlorid als solches unter normalen Umständen nicht monomolekülig sein kann, so führt uns die Tatsache, daß man ein Hydrat: $CoCl_2 \cdot 1^1/_2$ Wasser kennt, mit zwingender Notwendigkeit zu demselben Schluß: Die angegebenen Formeln sind also zum mindesten zu verdoppeln, wodurch wir zu der Reihe: 1. $Co_2Cl_4 \cdot 12$aq; 2. $Co_2Cl_4 \cdot 8$aq; 3. $Co_2Cl_4 \cdot \cdot 4$aq; 4. $Co_2Cl_4 \cdot 3$aq; 5. $Co_2Cl_4 \cdot 2$aq; 6. Co_2Cl_4 kommen, die nur unter 4. eine ungerade Anzahl von Aquanen im Molekül enthalten. 1, 2 und 3 unterscheiden sich von 3, 4 und 5 prinzipiell dadurch, daß in den drei erstgenannten die Aquandifferenz durch die Zahl 4, in den drei letztgenannten durch die Zahl 1 ausgedrückt ist.

Diese freiwilligen oder künstlichen Umwandlungen des Salzes: Co_2Cl_4 vollziehen sich (wie schon bemerkt) unter Entwicklung von Wärme, die natürlich primär dem wasserfreien Salze zugeführt

werden mußte. Erteilen wir ihm nun, unter Berücksichtigung dieser Tatsache, die energetische Formel Fig. 79:

```
                x   x
                 \\ //
                  Cl
              x1/    \
         Co/——————x1——————Cl//x
          ||                |  \\x
Fig. 79.  ||                |  //x
         Co\——————x1——————Cl
              x1\    /      \\x  ,
                  Cl
```

worin x und x_1 den bestimmten Wärmequanten tco · cl und tcl entsprechen, so vollzieht sich die Hydratisierung in dem Sinne, daß latent gebundene Thermonen nach und nach durch stöchiometrische Mengen Aquane vertreten werden. Erstere werden dabei in gleichem Tempo frei gemacht. Verläuft der Prozeß umgekehrt, d. h. werden durch Massenwirkung von Wärmestoff (Hitze) Aquane ausgetrieben und durch Wärmequanten ersetzt, so kann der Prozeß hier wie dort als eine notwendige Forderung der neuen theoretischen Anschauungen nur einen symmetrischen Lauf nehmen, da anderseits das innere molekulare Gleichgewicht zu sehr gestört sein würde, um beständig zu sein.

Unsymmetrie drängt überall in der Natur nach Ausgleich oder zu abwägendem Vergleich des Ungleichwertig-Gleichförmigen. Auf vorliegenden Fall angewandt heißt das: Wenn sich einmal von den Chloratomen 3 und 4 des sechsgliedrigen heterozyklischen Kobaltochlorolringes je eines der an ihm hängenden extramolekularen Aquane abgelöst hat, so wird dieselbe gleichartige Abstoßung, um die körperliche Symmetrie zu erhalten, auch an dem $Co_{(1)}Cl_{(5)}Cl_{(6)}$-Ring vor sich gehen. Dem „Tetrahydrat": $Co_2Cl_4 \cdot (4\,eaq + 4\,iaq)$ kommt also die Konstitutionsformel Fig. 80:

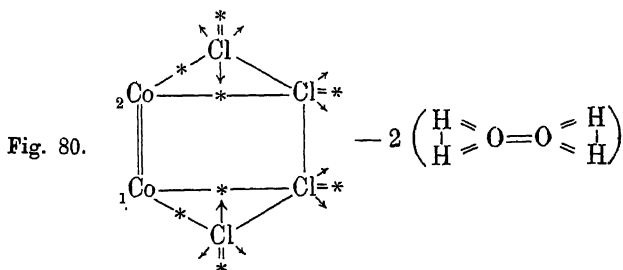
Fig. 80.

und dem „Bishydrat" $Co_2Cl_4 \cdot 4iaq$ Fig. 81:

Fig. 81.

zu. — Das ist durch Fig. 82

Fig. 82.

→ $(Co_2Cl_4 \cdot 3\,i\,aq)$, $(Co_2Cl_4 \cdot 3\,i\,*)$

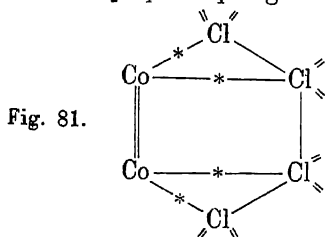
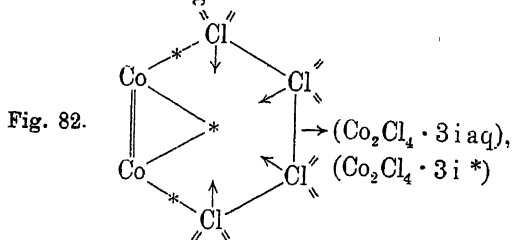
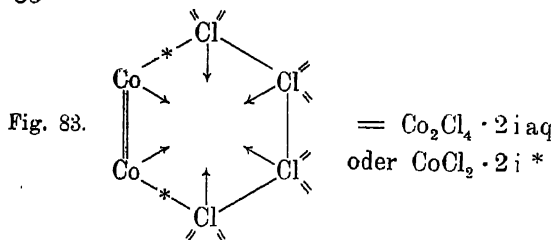
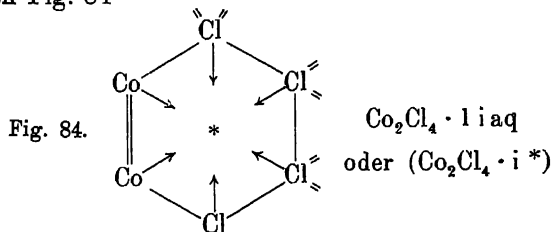
und Fig. 83

Fig. 83.

$= Co_2Cl_4 \cdot 2\,i\,aq$ oder $CoCl_2 \cdot 2\,i\,*$

und durch Fig. 84

Fig. 84.

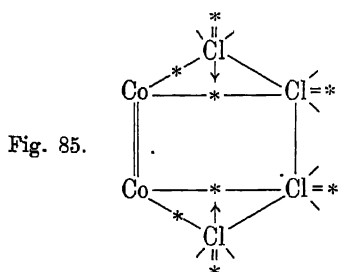
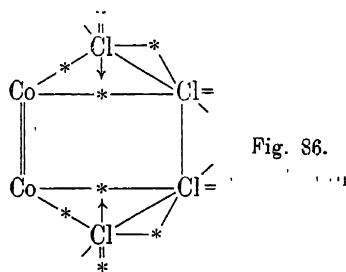
$Co_2Cl_4 \cdot 1\,i\,aq$ oder $(Co_2Cl_4 \cdot i\,*)$

auszudrücken.

Alle diese „Hydrate" sind, im Sinne meiner Theorie, so verschieden gebaut, daß auch die Farbdifferenzen (Häufung „doppelter" Bindungen), welche sie unter sich zeigen, ohne weiteres verständlich sind; denn der innere Bau des Moleküls bedingt auch in der anorganischen Chemie, genau wie in der organischen, die Färbung der Substanz und ihrer Lösungen[1]).

[1]) Ich hoffe in absehbarer Zeit eine befriedigende Theorie vom besonderen Molekularbau gefärbter anorganischer Körper veröffentlichen zu können. Bülow.

Damit werden die unzulänglichen Versuche von Engel[1], von Bersch[2], Ostwald[3], Donneau und Bassert[4], G. Rudorff[5], die nicht in die Tiefe des Wesens der Konstitution eindringen, hinfällig.

Farbenwandlungen anorganischer Verbindungen sind das sichtbare Resultat innerer Aenderung des Molekularaufbaues. Durch sie werden die physikalischen Konstanten verschoben.

In der Literatur wird angegeben, daß zwei hypothetische „Tetrahydrate" anzunehmen sind[6], die sich mit Hilfe meiner Theorie leicht durch die Symbole Fig. 85 u. 86:

kennzeichnen lassen.

Da den Ammoniakderivaten des Kobaltochlorids keine besondere Bedeutung zukommt, und ihre Konstruktion sich unmittelbar an die der Hydrate anschließt, so wende ich mich zu den vom theoretischen Standpunkt aus so besonders wichtigen und deshalb interessanten „Kobaltiamminen oder Kobaltiaken", deren Erkenntnis nicht nur „durch die ältere Blomstrand-Jörgensche", sondern auch durch die Wernersche Theorie in die beachtenswertesten Bahnen gelenkt worden ist[7]. Ihr Wert nach dieser Richtung hin ist besonders hoch einzuschätzen und ihr Einfluß auf die experimentelle Forschung mit Dankbarkeit hervorzuheben. Von rein erkenntnistheoretischem Standpunkt aus aber kann sie uns nicht befriedigen; denn sie bleibt an der Oberfläche haften, ohne mit allgemeinen, die

---

[1]) Bull. soc. chim. (3) **6**, 239 [1891]; Ber. **25**, R. 71 [1892]; J. B. 1891, I, 522.

[2]) Ber. Wiener Akad. **56**, 724 [1867].

[3]) Grundlinien der anorg. Chem. 620 [1900].

[4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 939 [1902].

[5]) Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **9**, 72 [1902].

[6]) Stortenbecker, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 250 [1895].

[7]) Dammer, Handbuch der anorg. Chem. **4**, 817 ff. [1903].

ganze Chemie umfassenden Grundlagen in die Tiefe zu dringen. Die Wernersche Theorie ist für einen bestimmten Kreis von Verbindungen gemacht und keiner Verallgemeinerung auf das Gesamtgebiet unserer Wissenschaft zugänglich, ohne in unpräzise Anschauungen — wie die Lehre von den nach Wunsch erscheinenden und verschwindenden „Nebenvalenzen" — zu verfallen. Das sind keine Mittel, um naturwissenschaftlich-exakte Forschungen zu stützen. Wo die Arbeit mit den Nebenvalenzen beginnt, da hat ein irrationeller Glaube die Stelle der konstruktiven, auf einer einzigen, unabänderlichen Grundlage beruhenden chemischen Forschung eingenommen.

Sehen wir von dem ihre erkenntnistheoretische Wirkung verfehlenden Nebendingen ab und schauen die Wernerschen Formeln ausschließlich vom rein formalistischen Standpunkt aus an, so steht man bewundernd vor der Schärfe des Geistes, der Aufbau und reaktives Verhalten, den ganzen geheimnisvollen Kern des Werdens und Vergehens dieser großen Gruppe anorganischer Verbindungen in so überaus präzise Formeln zu pressen vermochte. Sie werden als solche bestehen bleiben und ihre Wirkung auf die experimentelle Forschung auch weiterhin ausüben, selbst wenn die neuen erkenntnistheoretischen Betrachtungen dieser Arbeit die seitherigen Vorstellungen hinter sich lassen und durch Vertiefung neues Licht über das gewaltige Gebiet der ganzen Chemie werfen sollten.

Nicht stürzen, nein stützen will ich den Bau des wesentlichsten Teiles der Wernerschen Lehre (siehe Kapitel 6 der „Theorie"), wennschon ihr weniger wichtiges Beiwerk dabei in Schutt zerfallen kann. Meine Aufgabe ist es, die wiedererstandene Lehre von der absoluten Valenzkonstanz der sog. Elemente (Grundstoff $\pm$ Wärmestoff), ihrer Stellung im revidierten „periodischen System" entsprechend, durch Uebertragung auf die kompliziertest gelagerten Fälle analytisch-experimentellen Forschens zu prüfen, zu verdichten und damit zur weiteren Entwicklung und Vereinheitlichung unseres Erkennens und Könnens auf dem Gebiete anorganisch-chemischer Forschung beizutragen.

Bei den folgenden Betrachtungen lege ich auch auf diesem Gebiete die Halogenide zugrunde, weil uns erst das spätere Kapitel der Oxy- oder Sauerstoffsäuren in neue Anschauungen, der Sechswertigkeit des Sauerstoffatomes entsprechend, einführt, und lasse, um Komplikationen zu vermeiden, energetische, die Thermonen berücksichtigenden Formulierungen weg.

Den Ausgangspunkt für die Erkenntnis vom inneren Bau der Metallamine oder der Metalliake der „Elemente" Kobalt, Chrom

und Rhodium, welche der achten, ausnahmslos vierwertigen Reihe des periodischen Systemes[1]) angehören oder ihr neu einzureihen sind, bildet die Beobachtung, daß in den ammoniakreichsten Gliedern die Chloride der Luteoreihe, deren allgemeine Formel durch $(Me[NH_3]_6Cl_3)_2$ auszudrücken ist (worin an Stelle von Me Metall tritt), die gesamten Chloratome in ihren wäßrigen Lösungen als Ionen abdissoziiert enthalten. Das ergibt sich mit aller notwendigen Sicherheit aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit und aus ihrem chemischen Verhalten; denn die Halogene reagieren alle sechs sofort mit Silbernitrat und bilden durch Schwefelsäure Salzsäure.

Verlieren diese Körper ein Mol Ammoniak, so gehen sie in das Purpureosalz: $(Me[NH_3]_5Cl_3)_2$ über, welches die merkwürdige Erscheinung zeigt, daß eines der Chloratome nicht mehr als Ion abgelöst wird, was nach Werner symbolisch durch $\left[\left(Me^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2\right]_2$ in ungemein präziser Beformelung gekennzeichnet werden kann. Damit wird gleichzeitig zum Ausdruck gebracht, daß die innerhalb der ( )-Klammer stehende Molekulargruppe einen Komplex für sich bildet, der unter den obwaltenden Lösungsverhältnissen nicht weiter aufgespalten worden ist. Andersartige experimentelle Bedingungen können selbstverständlich dazu führen, auch ihn in seine weiteren Bestandteile zu zerlegen.

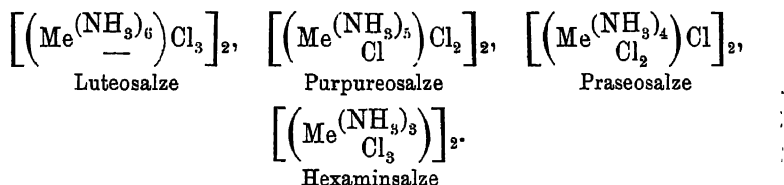
Geht man zu den nächstverwandten Gliedern über, so findet man, daß immer, wenn das vorhergehende Glied um zwei weitere Ammoniakmoleküle ärmer geworden ist, zwei der vorher abdissoziierbaren Chloratome unter umschriebenen Verhältnissen nicht mehr durch bestimmte Reagentien nachweisbar sind. Sie haben also aufgehört, als Ion zu fungieren.

Diese Tatsachen sind durch die folgende Reihe in rein formalistischem Sinne darzustellen:

$$\left[\left(Me^{(NH_3)_6}_{—}\right)Cl_3\right]_2, \quad \left[\left(Me^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2\right]_2, \quad \left[\left(Me^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\right)Cl\right]_2,$$

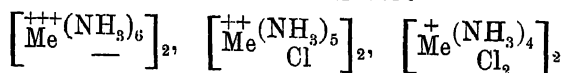
Luteosalze — Purpureosalze — Praseosalze

$$\left[\left(Me^{(NH_3)_3}_{Cl_3}\right)\right]_2.$$

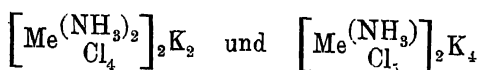
Hexaminsalze

Im letzten Gliede kann man Chlorionen, unter Innehaltung ähnlicher Umstände wie bei den Salzen der drei vorhergehenden Reihen,

[1]) Metalle, die gefärbte Oxyde oder Hydroxyde bilden. Bülow.

überhaupt nicht mehr (ganz ähnlich wie etwa bei den *Chlorbenzolen*) erkennen. Demnach haben wir:

$$\left[\overset{+++}{Me}{}^{(NH_3)_6}_{\;—}\right]_2,\quad \left[\overset{++}{Me}{}^{(NH_3)_5}_{\;Cl}\right]_2,\quad \left[\overset{+}{Me}{}^{(NH_3)_4}_{\;Cl_2}\right]_2$$

als *Kationen* zu bezeichnen.

Weiterhin ist äußerst bemerkenswert, daß aus dem *neutralen* „*Hexaminsalz*" durch weiteren Ersatz von NH_3 durch ein Anion die Gruppe $\left[\overset{-}{Me}{}^{(NH_3)_2}_{\;Cl_4}\right]_2$ selbst ein Anion wird, dessen letztes Glied durch $\left[\overset{--}{Me}{}^{(NH_3)}_{\;Cl_5}\right]_2$ zu beformeln ist. Von ihnen leiten sich die *Kaliumsalze*:

$$\left[Me{}^{(NH_3)_2}_{\;Cl_4}\right]_2K_2 \quad \text{und} \quad \left[Me{}^{(NH_3)}_{\;Cl_5}\right]_2K_4$$

ab. — Für diese grundlegenden Tatsachen, denen sich alles übrige formell ohne Schwierigkeiten einordnen läßt, sind *einwandfreie* Konstitutionsformeln (K.F.) *im Sinne meiner neuen Theorie aufzustellen*.

Zu diesem Zwecke haben wir das *Ammoniak* einer abermaligen, *noch eingehenderen* Besprechung zu unterziehen, deren Fundamente in der gesicherten Voraussetzung bestehen: *Stickstoff* ist in allen seinen Verbindungen ausnahmslos *fünfwertig*, *Wasserstoff* ausnahmslos mindestens *dreiwertig*.

Der Vereinfachung halber lasse ich auch hier alle im Molekül vorhandenen, latent gebundenen Wärmequanten (Thermonen) außer Berücksichtigung, so daß die formulierten Körper in der toten, starren Form geschrieben sind. Unter Berücksichtigung dieser „Voraussetzungen" kommt dem „monomolekularen" Ammoniak die Konstitu-

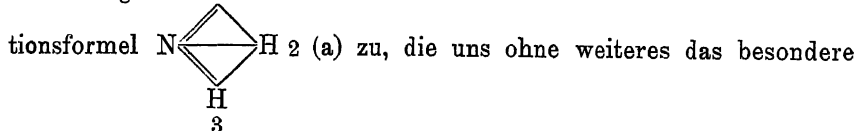
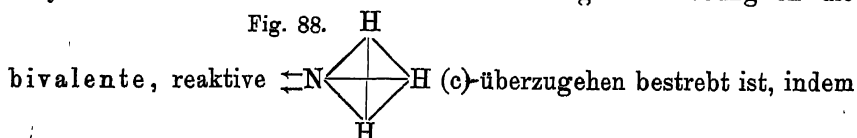
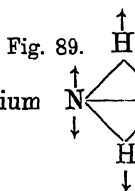
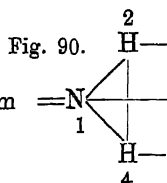
Fig. 87.

tionsformel (Fig. 87) zu, die uns ohne weiteres das besondere reaktive Verhalten des einen *ungleichen* Wasserstoffatomes 2 (z. B. gegen Alkalimetall) erklärt. Es ist selbstverständlich, daß diese tote, unsymmetrische Form unter einfacher Bindungsverschiebung in die

Fig. 88. H

bivalente, reaktive ⇄N⟨⟩H (c) überzugehen bestrebt ist, indem

H

sich die durch innere Spannungsverhältnisse bedingte lockere Bindung zwischen N und den H-Atomen 1 und 3 löst und aus (a) Fig. 87 das

Zwischenstadium (b) wird, welches entweder das zweiwertige (c) Fig. 88 liefert, oder unter günstigen experimentellen Bedingungen in dieser „vierwertigen Form" zu reagieren vermag.

Eine noch weitergehende Lockerung des Gefüges führt zur überaus wichtigen monomolekularen, sechswertigen oder hexavalenten

Form, deren Bildung sich vollzieht, indem sich die schwächeren homozyklischen Wasserstoffbindungen zwischen 2 und 3 und 3 und 4 lösen, um der neuen Bindung (2, 4) Platz zu machen. Dadurch wird dann das vorher wirkungslose H (3) zweiwertig, das ganze Molekül hexavalent.

Zur Vereinfachung der Schreibweise soll die monomolekulare, bivalente Form des Ammoniaks Fig. 88: Ammonik-an, die tetravalente Fig. 89: Ammoniak-en, die hexavalente Fig. 90: Ammoniak-in und endlich die noch theoretisch mögliche oktovalente Form Fig. 91: =N(—H=)(—H=)(—H=) Ammoniak-on benannt und der Reihe nach durch die ganz klein gedruckten: $\bar{m}$2; $\bar{m}$4; $\bar{m}$6; $\bar{m}$8 gekennzeichnet werden.

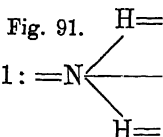
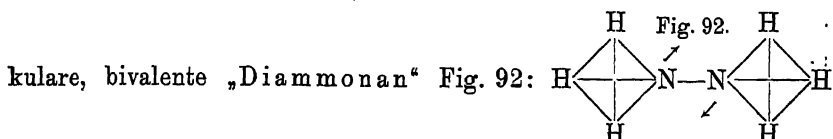
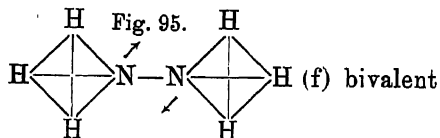
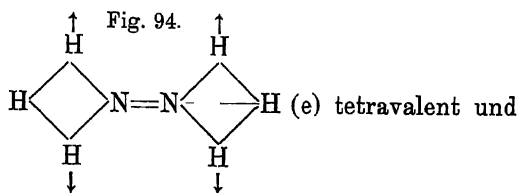
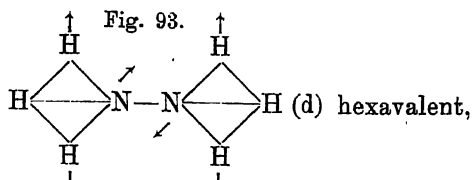
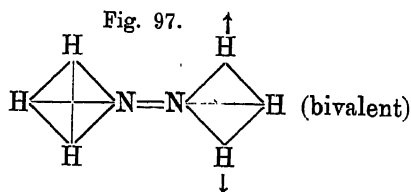
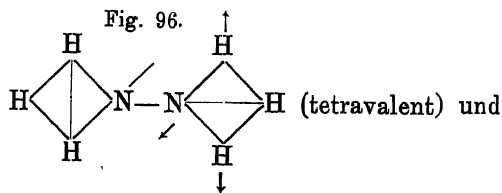



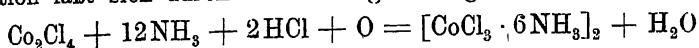
Fig. 91.

Es ist nun völlig selbstverständlich, daß unter besonderen Umständen das monomolekulare, bivalente Ammoniakan in das dimolekulare, bivalente „Diammonan" Fig. 92:

übergehen kann, während die tetravalente Zwischenform (b), mit sich selber vereint, die folgenden Formen d, e und f Fig. 93, 94 u. 95

bilden kann, wobei ich von den „unsymmetrischen“ Produkten Fig. 96 u. 97:

ganz absehe.

Auch auf die Formulierung bimolekular-oktovalenter Formen verzichte ich. Sie sind, wenn das Bedürfnis nach ihnen auftritt, leicht zu konstruieren. Die Benennung schließt sich an die obige an, d.h. wir erhalten die Namen für die zweiwertige Form bimolekularen Ammoniaks: „Biammoniakan“, für die vierwertige: „Biammoniaken“ und für die sechswertige: „Biammoniakin“ mit den entsprechenden chemischen Zeichen: $\overline{\overline{\mathrm{m}}}\,2$, $\overline{\overline{\mathrm{m}}}\,4$, $\overline{\overline{\mathrm{m}}}\,6$.

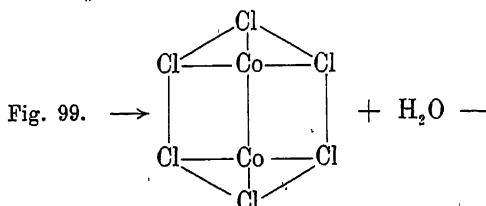
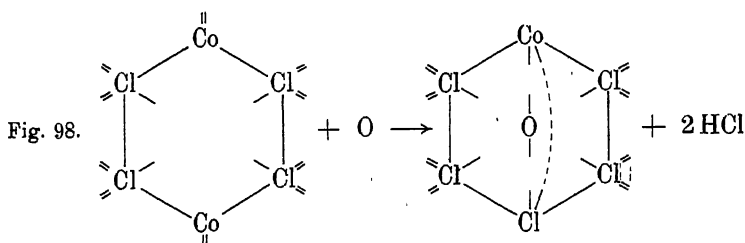
Diese mit naturwissenschaftlicher Sicherheit sich ergebenden Resultate übertrage ich auf die „Kobaltiake“, nachdem wir uns zunächst mit ihrer allgemeinen Bildungsweise beschäftigt haben.

Oxydiert man Kobaltochlorid in Gegenwart von Ammoniumsalzen und viel überschüssigem Ammoniak und setzt dann Salzsäure hinzu, so kristallisiert die Luteoverbindung aus. Die Reaktion läßt sich durch die Bruttogleichung:

$$Co_2Cl_4 + 12NH_3 + 2HCl + O = [CoCl_3 \cdot 6NH_3]_2 + H_2O$$

kennzeichnen.

Die sich abspielenden Prozesse sind im Sinne der folgenden Formelbilder Fig. 98 u. 99 zu erklären:

Fig. 98. Co, Cl, Cl, Cl, Cl, Co + O → Co, Cl, Cl, O, Cl, Cl, Cl + 2 HCl

Fig. 99. → Cl, Cl—Co—Cl, Cl—Co—Cl, Cl + H_2O —

plus sechs Molekülen „Biammoniakon" Fig. 100: 6 $\overline{\overline{m}}$ 6

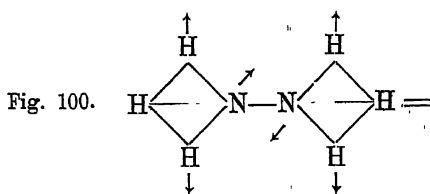
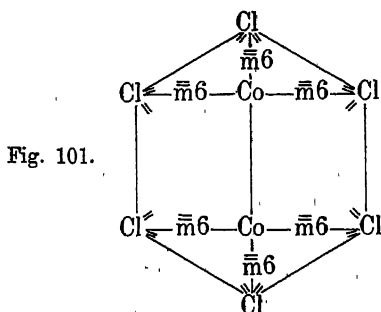



Fig. 100.

= Luteosalz oder Bis(Hexamino-)kobaltichlorid Fig. 101

Fig. 101.

Zur Vereinfachung der Konstitutionsformeln und in Annäherung an die Wernersche Schreibweise will ich auf den folgenden Seiten nur die halbe Formel schreiben. Um indessen völlige Deutlichkeit über den wahren molekularen Aufbau des Kobaltiaks zu geben, nehme ich eines der sechs Glieder des Ganzen, etwa

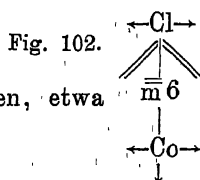



Fig. 102.

←Cl→
m6
←Co→
↓

heraus, um seine inneren Bindungs- und Stabilitätsverhältnisse zu beleuchten. Schreibt man zu diesem Zwecke das Biammoniakin: m6 in der weniger übersichtlichen Form der Fig. 103:

Fig. 103.

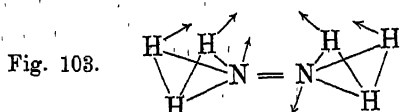
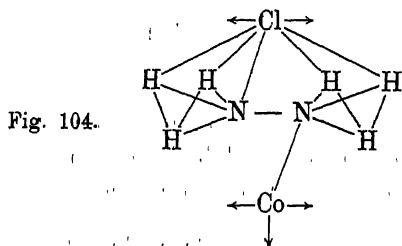
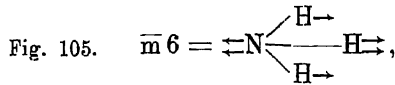
$H_3N = NH_3$

so erhält man die Teilgruppe Fig. 104:

Fig. 104.

Dieses „komplexe" Salzmolekül und sein Analogon mit doppeltem Amin zerfallen in wäßriger Lösung, wie aus den Leitfähigkeitsbestimmungen und ihren chemischen Reaktionen hervorgeht, unter Abspaltung von Chlorionen. Das ganze Gefüge nähert sich also in seinem Charakter den Ammoniumsalzen. Erst durch die neue Bülowsche Theorie bekommen wir somit ein scharf umrissenes Bild der fünfwertigen (pentavalenten) Gruppe $\leftarrow[Co—(NH_3)_6\equiv Cl]$, die konstitutionell zu formulieren — unter der Herrschaft vom zweiwertigen Sauerstoff, vom einwertigen Chlor, vom einwertigen Wasserstoff und vom dreiwertigen Stickstoff — zu den Dingen der Unmöglichkeit gehörte. Das ganze große Gebiet läßt sich von nun an konstruktiv behandeln und überschauen.

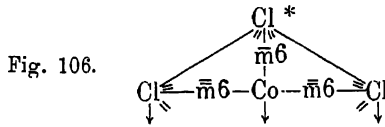
Dies ist der feste Ausgangspunkt, von dem aus man

ohne Schwierigkeiten zu den Repräsentanten der Purpureo-, Praseo- und Hexamminreihe kommt, in denen ein oder mehrere Chloratome maskiert sind, d. h. durch chemische Reaktionen nicht mehr nachgewiesen werden können.

Die Purpureoverbindungen charakterisieren sich dadurch, daß im halben Molekül ein NH_3 weniger vorhanden ist, und daß in wäßrigen Lösungen nur zwei, nicht drei Chlor abdissoziiert sind. Das heißt mit anderen Worten: Tritt an Stelle des hexavalenten Biammoniakins: $\overline{\overline{m}}6$ das hexavalente Ammoniakin Fig. 105:

Fig. 105. $\overline{m}6 = \rightleftarrows N \begin{matrix} H\rightarrow \\ H\rightleftarrows \\ H\rightarrow \end{matrix}$,

so nimmt ein solches Molekül die gekennzeichneten Eigenschaften an.

Bis(-pentammino-chloro-kobaltichlorid): $\left[\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right)Cl_2\right]_2$ muß also konstitutionell die vereinfachte Formel:

Fig. 106. (Cl *; $\overline{m}6$; Cl—$\overline{m}6$—Co—$\overline{m}6$—Cl)

erhalten.

Das mit einem * versehene Chloratom ist zum stabilen Faktor des ganzen Moleküls geworden, während die beiden anderen ihren labilen Charakter beibehalten haben. Der innere Bau dieser indifferenten Gruppe $\leftarrow Co - \overline{m}6 - Cl$ entspricht dem Formelbild Fig. 107:

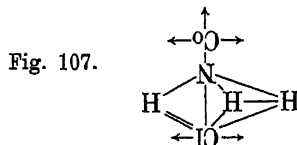



Fig. 107.

Gehen wir über den symmetrischen „Tetramminokörper“ Fig. 108:

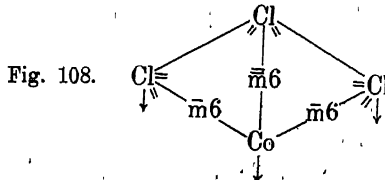
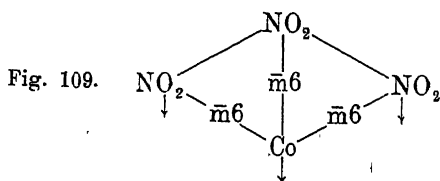



Fig. 108.

und den indifferenten $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ Cl_3\end{matrix}\right]_2$, das dem bereits bekannten

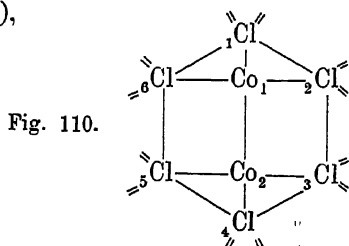
$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{smallmatrix}\right]_2$ Trinitrito-triamminokobalt Fig. 109:

Fig. 109.

entspricht, zum nächstfolgenden: $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{smallmatrix}\right]_2^{\rightarrow}$, so haben wir in ihm einen einbasischen Säurerest, der sich mit Kalium zu dem Salze $\left\{\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{smallmatrix}\right]-K\right\}_2$ zu vereinigen vermag.

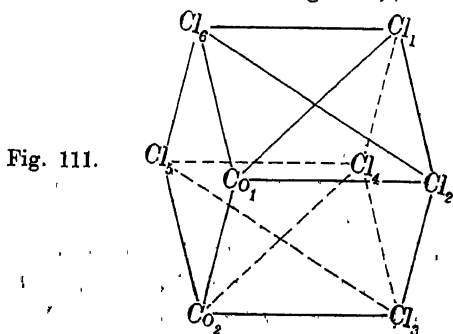
Ihm folgt die zweiwertige Gruppe $\left[Co\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]^{\rightrightarrows}$, an die sich als Endglied die dreibasische $[CoCl_6]^{\rightrightarrows\rightarrow}$ anschließt.

Wenn wir das Kobaltichlorid Co_2Cl_6, die Muttersubstanz aller Kobaltiake, schematisch-theoretisch darstellen, so tun wir das in der planimetrisch bequemsten Form des Sechsecks (Fig. 110),

Fig. 110.

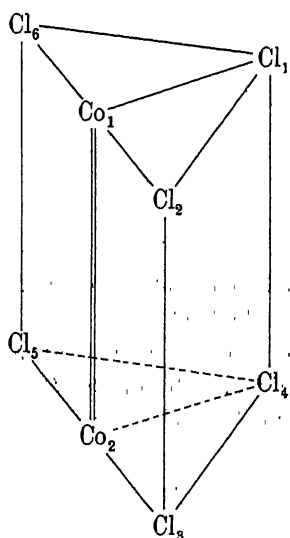
$$
\begin{array}{ccccc}
 & & {}_1Cl & & \\
{}_6Cl & — & Co_1 & — & {}_2Cl \\
| & & | & & | \\
{}_5Cl & — & Co_2 & — & {}_3Cl \\
 & & {}_4Cl & &
\end{array}
$$

Wir müssen uns aber dabei bewußt sein, daß den realen Substanzen die Körperlichkeit zugrunde liegt.

Ihr entspricht im mathematisch-geometrischen Sinne das Bild eines rechtwinkeligen Prismas oder eines Würfels (oder weniger wahrscheinlich das eines Oktaeders) (Fig. 111),

Fig. 111.

dessen eine Kante, wie aus Figur 111 ersichtlich ist, von den beiden Co, und die drei anderen, ihr parallelen von je zwei Chloratomen gebildet werden. Während in der planimetrischen Projektion die beiden in „Para“stellung stehenden $Cl_{(1)}Cl_{(4)}$ am weitesten voneinander entfernt zu stehen scheinen, ersieht man aus der figürlichen Darstellung, daß ihr Abstand der gleiche ist wie bei $Cl_{(2)}$—$Cl_{(3)}$ und $Cl_{(5)}$—$Cl_{(6)}$. Trotzdem unterscheidet sich para-Kante $Cl_{(1)}$—$Cl_{(4)}$ von den drei übrigen parallelen im dynamisch-chemischen Sinne, da sie von den Flächen [$Cl_{(1)}Cl_{(4)}Cl_{(5)}Cl_{(6)}$] und [$Cl_{(1)}Cl_{(4)}Cl_{(3)}Cl_{(2)}$] begrenzt ist, während Kante $Cl_{(2)}Cl_{(3)}$ von [$Cl_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(4)}$] und [$Cl_{(2)}Cl_{(3)}Co_{(1)}Co_{(2)}$] und Kante [$Cl_{(6)}Cl_{(5)}$] von [$Cl_{(1)}Cl_{(1)}Cl_{(5)}Cl_{(6)}$] und [$Cl_{(6)}Co_{(1)}Co_{(2)}Cl_{(5)}$] charakterisiert werden müssen.

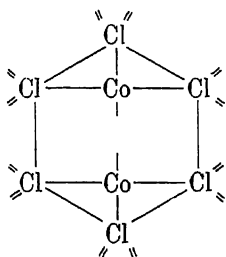
Zu den beiden Metallatomen stehen die beiden Chloratome $Cl_{(1)} \cdot Cl_{(4)}$ durch die dynamisch ungleichwertige Diagonalfläche [$Cl_{(1)} \cdot Cl_{(4)} \cdot Co_{(1)} \cdot Co_{(2)}$] in Relation.

Der „Würfel- oder vierseitigen Prismenform“ ist vielleicht mit noch mehr Wahrscheinlichkeit die „dreiseitige Prismenform“

Fig. 112.

(Fig. 112) der Kobaltiake und ihrer Analogen an die Seite zu stellen. Sie unterscheidet sich von jener dadurch, daß der durch die Flächen $Co_1Cl_2Cl_3Co_2$ — $Co_1Co_2Cl_5Cl_6$ — $Cl_2Cl_3Cl_5Cl_6$ gekennzeichnete Raum des vierseitigen Prismas im dreiseitigen zur raumlosen Fläche $Co_1Cl_2Cl_3Co_2Cl_5Cl_6$ geworden ist, in der auf Cl_2Cl_6 und Cl_3Cl_5 senkrecht stehend Co_1Co_2 die Mittellinie oder Hauptachse bildet. Denkt

man sich das Dreieck: $Cl_1Cl_2Cl_6$ um 90 ° um die Nebenachse $Cl_2Co_1Cl_6$ nach oben und $Cl_4Cl_3Cl_5$ ebenso nach unten gedreht, so kommt man direkt zum planimetrischen „Dikobaltichlorolring“ (Fig. 113),

Cl
Cl — Co — Cl
Cl — Co — Cl
Cl

Fig. 113.

dessen 12-Wertigkeit, wie beim 6-wertigen Benzolring, von dem Bindungsgrade der sechs zyklischen Chlorolatome abhängt, wie dort von Bindungsverhältnissen zwischen den Ringkohlenstoffen des Benzols.

Die weitere rein mechanische Betrachtung, die uns von den nicht greifbaren Molekülen zu den faßbaren Körpern führt, ist eine reine Funktion der Winkel in den gleichen, den prismatischen Raum abschließenden Dreiecken $Cl_1Cl_2Cl_6$ und $Cl_4Cl_3Cl_5$. Nehmen wir von den unendlichen Möglichkeiten die zwei wahrscheinlichsten heraus, so kommen wir unter der Annahme, daß ein rechter Winkel im Scheitelpunkt C_1 liegt, zu einem dreiseitig rechtwinkligen Prisma mit zwei gleichen Flächen Fig. 112, welches, mit einem zweiten zusammengelegt, entweder zum rechtwinkligen oder zum schiefwinkligen Prisma mit zwei Winkeln von 45 ° und zwei Winkeln von (90 ° + 45 ° =) 135 ° führt. Sie sind die soliden Bausteine, aus denen sich die Körper aufbauen.

Fast noch vollendeter und stabiler wird der Kunstbau aus den Molekülen, wenn man annimmt, daß die Winkel der dreiseitigen Prismas einander gleich, d. h. 60° weit sind. Dann würden sechs solcher Prismen, mit den Achsen Cl_1Cl_4 zusammengestellt, den Raum einer „Wabenzelle“ einnehmen, wodurch nicht nur die kunstvollsten, sondern auch die solidesten „Körper“ gebildet werden könnten.

An dieser Stelle ist eine weitere, den inneren Bau betreffende Frage zu erörtern, die mit der Mechanik des Lösens, der Wärmeleitfähigkeit und Vergasbarkeit in engem Zusammenhang steht. Je kleiner die einzelnen Stücke lösbarer Substanzen sind, d. h. je größer ihre vom Lösungsmittel berührte Fläche ist, um so leichter und schneller erfolgt die Lösung selbst. Dazu ist es nötig, daß

sich das Solvens selbst in größtmöglicher Menge möglichst rasch einen Weg zu jedem Teilstück bahnen kann. Diese Forderungen sind nicht erfüllt, sowie die prismatischen Moleküle durch Schwerkraftwirkung so fest aneinander liegen, daß zwischen ihnen keine Räume vorhanden sein können. Dieser Zustand ist bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes anzunehmen, wo es keine beweglichen, labilen „Wärmequanten" mehr gibt, sondern diese selber sich zum toten, inaktiven $(tm=tm)_a$-Molekül vereinigt haben. Jede Temperaturerhöhung über diesen Zustand hinaus bedeutet langsames Erwachen zum neuen Leben: Wärme beginnt die starren Körper zu durchdringen und so zu neuen Reaktionen befähigt zu machen. Damit aber „Wärme", der kleinste, feinste und beweglichste aller Körper, die Moleküle der festen Substanzen zu umspülen und beleben vermag, müssen in diesen die nötigen Kanäle vorhanden sein, durch welche sie überallhin schlüpfen kann. Je weiter sie sind, um so schneller durchdringen die labilen Wärmequanten (Wärmemolekeln, Thermonen) die Gegenstände. Man spricht in diesem Falle von geringerer oder größerer Wärmeleitfähigkeit. Solche Kanäle im Molekularaufbau aber können unter all den denkbaren Verhältnissen nur vorhanden sein, wenn man annimmt, daß die das Molekül begrenzenden Flächen nicht eben[1]), sondern nach innen geschweift sind. Das ist bildlich so darzustellen (Fig. 114):

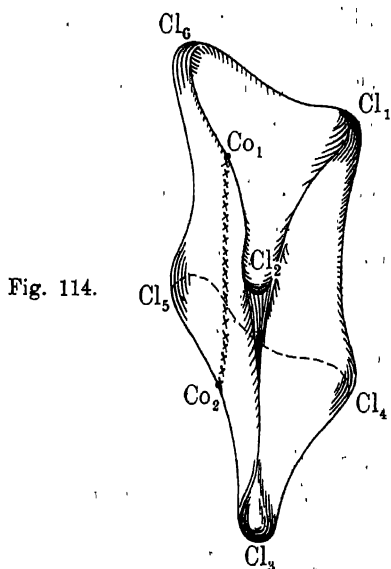



Fig. 114.

[1]) v. Reden, Die Gestalt der Atome und Moleküle. Straßburg 1916.

In welcher Richtung auch immer dies Molekül nach oben, unten oder den drei Seiten mit ein, zwei, drei, vier oder fünf anderen zusammengelegt wird, immer ist rundherum ein Spielraum; denn Fläche, durch irgendwelche Energie gegen Fläche gedrückt, kann die andere, im mathematischen Sinne immer nur in vier „Punkten“, d. h. praktisch nur in kleinsten Flächenteilen, berühren, deren Größe eine Funktion von Molekularanziehungsenergie, Molekularelastizität und latenter Wärme ist. Daß die beiden erstgenannten Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen, geht aus der Zerfalls- oder Aufspaltungsmöglichkeit durch Thermonenmassenwirkung und flüssige Lösungsmittel hervor.

Ist eine Substanz in einem Lösungsmittel schwer oder sehr schwer löslich, so ist anzunehmen, daß die Molekularkanäle, im Verhältnis zur Größe der Moleküle des Lösungsmittels, selbst an ihren weitesten Durchmessern fast zu eng sind, d. h. gerade immer nur einem einzigen Molekül den Durchschlupf gestatten, um die endlich durch Massenwirkung beförderte Anlagerung zu vollziehen.

Die kleinsten, im Wasser als Lösungsmittel vorkommenden Moleküle sind die unstarren Aquane. Sie allein können unter besonderen Verhältnissen in den inneren Bau der Moleküle eindringen, um ihre gewichtige Arbeit zu verrichten, und zwar dann, wenn die Molekularspaltöffnungen der festen Körper wohl noch auf sie, aber nicht mehr auf die größeren Moleküle $(H_2O)_\alpha$ eingestellt sind. Ebenso viele Aquane wie auf diesem Wege aus dem Lösungswasser herausgefischt worden sind, müssen durch Neuspaltungen entstehen; im mathematischen Sinne: abzüglich eines endlich kleinsten Teiles, dessen Größe aus der Masse des jeweils gelösten Körpers und seinen Hydraten zu bestimmen ist.

Bei allen diesen Betrachtungen hat man nicht zu vergessen, daß die labile Wärme in ihrer Wirkung der gebräuchlichen Lösungsmittelreihe voranzustellen ist. Ihre Molekel untertrifft sie alle an Kleinheit und Reaktionsfähigkeit und amöboiden Eigenschaften bei weitem und ist doch wieder um ein Vielfaches größer als das Elektrizitätsmolekül, das mit so besonderer Schnelligkeit die Molekularräume der „Leiter“ durcheilt und zu erfüllen vermag. Beide sind an tellurische Substanzen gebunden und können integrierende Bestandteile „der Elemente“ sein.

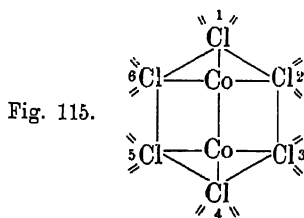
Ich wende mich zurück zu dem Ausgangspunkt dieser Erörterungen, zu der Anlagerungsmöglichkeit zweier neuen Gruppen an das ungeteilte Kobaltiakmolekül besonderer Art. Dieser Vorgang wird

sich in dubio immer an den para-Chloratomen des Kobaltichlorolringes abspielen; denn er ist die einzige rein symmetrische, im Vergleich mit den sonstigen noch möglichen anderen Additionsvariationen. Da Isomeriefälle bei Disubstitutionen der Co_2-Körper noch nicht beobachtet zu sein scheinen, so ist im Einklang mit dieser mechanisch-atomistischen Anschauung der Schluß berechtigt, daß die Chloratome Cl_1 und Cl_4 als solche einen so überwiegenden Einfluß ausüben, daß andersartige Kombinationen ihm gegenüber so zurücktreten, daß sie selbst dann, wenn sie primär entständen (Cl_2—Cl_3, Cl_2—Cl_5) durch die benachbarten Parakräfte aus ihrer labilen wieder in die stabile Lage Cl_1—Cl_4 gedrängt werden würden. Experimentelle Forschungen nach dieser Richtung hin, die uns zu desmotropen Körpern führen könnten, wären zu begrüßen. Ihr Nochnichtaufgefundenwordensein kann indessen heute nicht als schlagender Beweis gegen die neue Lehre ins Feld geführt werden; denn auch in der so überaus erfolgreich bearbeiteten organischen Chemie sind bei weitem noch nicht alle theoretischen Möglichkeiten durch die exakte Forschung bestätigt worden. Dort gelten die gleichen Gründe wie hier.

Lagern sich dagegen vier unter sich gleichartige Gruppen, d. h. je zwei an das halbe Molekül, an Kobaltichlorolderivate an, so sind zum mindesten zwei, vielleicht drei Isomeriefälle vorauszusehen; oder noch präziser ausgedrückt: sie müssen, wenn die Theorie überhaupt richtig ist, experimentell zu fassen sein.

Den Forderungen entsprechen die Tatsachen.

Diese zuerst dem geometrischen Bilde entnommenen Konsequenzen sind in ihren wesentlichen Zügen mit derselben Leichtigkeit, und dabei für die meisten Forscher vielleicht noch anschaulicher, auch aus der einfachen planimetrischen Kobalti-chlorolringfigur (Fig. 115)

Fig. 115.

zu entnehmen; denn die Cl_1 und Cl_4 sind dadurch — besonders abweichend von den übrigen — gekennzeichnet, daß sie die Spitzen zweier mit ihren rechten Winkeln aneinandergelegten Dreiecke sind, während im Gegensatz dazu die Atome Cl_2, Cl_3, Cl_5, Cl_6 an dem

Scheitelpunkt je eines stumpfen Winkels liegen, der aus einem Rechteck und dem ihm mit rechten und spitzen Winkeln anliegenden rechtwinkligen Dreieck gebildet worden ist. Infolgedessen lagern sich vier neu hinzutretende Moleküle vor allem an die zum Cl ortho- und metaständigen Chlor * an, entsprechend dem Formelbilde Fig. 116.

Fig. 116.

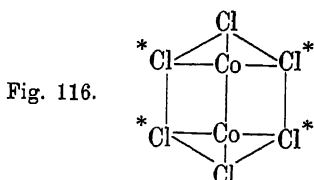
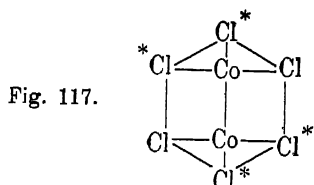
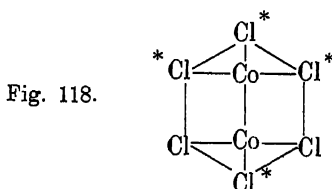
```
        Cl
 *Cl ⟨— Co —⟩ Cl*
  |      |      |
 *Cl ⟨— Co —⟩ Cl*
        Cl
```

Ihm als gleichwertig, weil ebenfalls symmetrisch, ist Fig. 117

Fig. 117.

```
        Cl*
 *Cl ⟨— Co —⟩ Cl
  |      |      |
  Cl ⟨— Co —⟩ Cl*
        Cl*
```

an die Seite zu stellen.

Alles andere dürfte, weil es dem inneren Gleichgewicht der Kobaltatome keine Rechnung tragen kann, völlig ausgeschlossen oder der experimentellen Forschung unzugänglich sein. Einen Schein von Möglichkeit des Bestehens einer dritten, isomeren Form, hat vielleicht noch die Formel Fig. 118.

Fig. 118.

```
        Cl*
 *Cl ⟨— Co —⟩ Cl*
  |      |      |
  Cl ⟨— Co —⟩ Cl
        Cl*
```

Sie ist indessen nicht hoch zu bewerten, da sie schon ohne allen Zweifel zur Umlagerung in die stabilere, isomere Form neigen wird.

Aus gleichen Gründen sind Pentaadditionsprodukte an das undissoziierte $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]_2$-Molekül zu verwerfen, während die Hexasalze, z. B. $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right]\equiv K_3$ ihres inneren Baues wegen einen ganz bedeutenden Grad von Beständigkeit werden haben müssen.

Ein paar Beispiele mögen genügen für die Konstruktion der

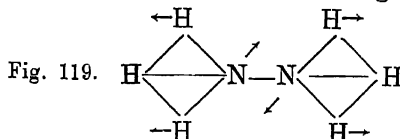
Konstitutionsformeln. Das Hydrofluorid B des Hexamminkobaltifluorids $[\{Co(NH_3)_6\}F_3]_2$ A entsteht aus dem Hexamminkobaltichlorid

$$[\{Co(NH_3)_6\}Cl_3]_2$$

durch Behandlung mit Silberfluorid und überschüssiger Fluorwasserstoffsäure im Sinne der Gleichungen:

1. $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3\}_2 + 6\,AgF = 6\,AgCl + \{[Co(NH_3)_6]F_3\}_2$ (A)
2. (A) $+ 3\,HF = \{[Co(NH_3)_6]F_3 \cdot 3\,HF\}_2$ (B).

Der Körper (A) enthält die sechswertige Bisammoniakingruppe Fig. 119:

Fig. 119.

Wirkt auf dieses Salz weiterhin die überschüssig zugesetzte starke Fluorwasserstoffsäure ein, so ist, was mit allen unseren seitherigen Anschauungen im vollen Einklang steht, eine Bindungsverschiebung die Folge: der schwächere Teil des Ganzen muß sich beschränken und seine Valenzen hergeben, um dem stärkeren Körper denjenigen Anteil zu überlassen, welchen er selber vorher besaß. Das ist der Kampf ums Dasein, der die ganze Welt erfüllt, im Gebiete molekularen Lebens.

Vorher hatte sich das Biammoniakin breitgemacht im Kobaltofluoronring. Um nicht ganz herausgeworfen zu werden, muß es sich mit der bescheideneren, weniger aktiven Form (Fig. 120) des bivalenten Biammoniakans:

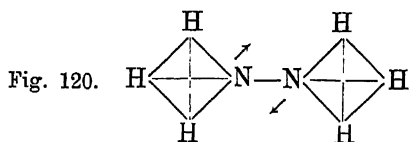



Fig. 120.

begnügen, um die vier freigewordenen Valenzen dem starken Konkurrenten, der Fluorwasserstoffsäure, zu überlassen. Die Konstitutionsformel von (B) ist also auszudrücken durch Fig. 121

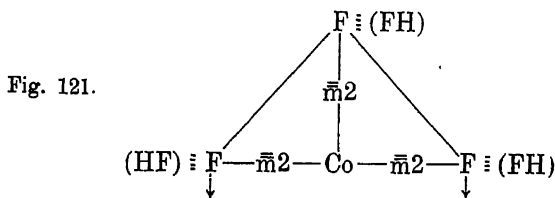
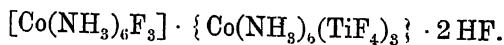



Fig. 121.

Ein zweites, noch komplizierteres Beispiel mag hier angeführt werden: Das Hexamminkobalti-fluo-titanat hat die Zusammensetzung:

$$2\,[Co(NH_3)_6]F_3 \cdot 3\,TiF_4 \cdot 2\,HF \quad \text{(Fig. 122)}.$$

Wir sehen daraus auf den ersten Blick, daß es weit richtiger aufzufassen ist als ein molekular verkuppeltes Doppelsalz mit zwei Molekülen fest gebundener Fluorwasserstoffsäure im Sinne der Formel:

$$[Co(NH_3)_6F_3] \cdot \{Co(NH_3)_6(TiF_4)_3\} \cdot 2\,HF.$$

Selbstverständlich ist sie zu verdoppeln; denn es ist in diesem Kobaltisalz nicht nur der Kobalti-fluorolring, sondern auch ein Kobaltititan-fluorolring vorhanden.

Der wahren chemischen Zusammensetzung entspricht also der formalistische Ausdruck: $\{[Co(NH_3)_6F_3] \cdot [Co(NH_3)_6(TiT_4)_3]2\,HF\}_2$, dessen Konstitutionsformel (Fig. 122), gemäß der konstitutionellen Bindung von Doppelsalzen, durch das Bild:

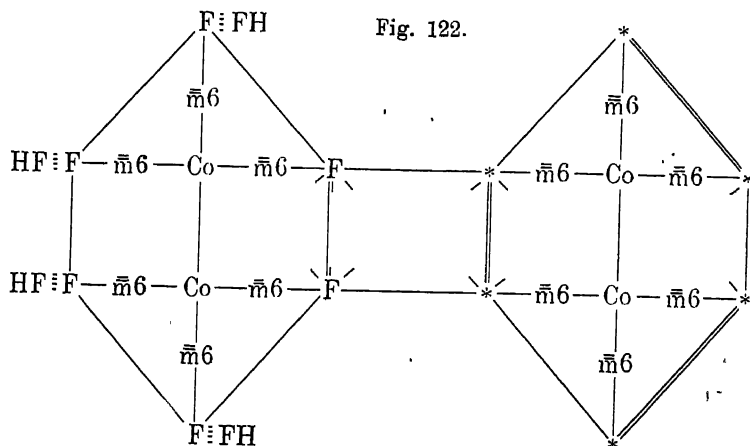
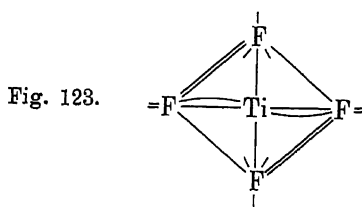



Fig. 122.

auszudrücken ist, wo der vereinfachten Schreibweise wegen der Stern (*) im rechten Teil der Fig. 122 die sechswertige TiF_4-Gruppe Fig. 123

Fig. 123.

bezeichnen soll.

Die Annahme der abwechselnd doppelten und einfachen Bindung in diesen Formeln findet ihr Analogon im Benzolring und ist nichts anderes als die notwendige Verkettung von Elementen oder selbständigen Gruppen mit geraden und ungeraden Valenzzahlen. Im ersten Falle sind es — für den vorliegenden Fall — die Elemente: vierwertiges Titan mit

siebenwertigem Fluor, im zweiten die Gruppe: sechswertiges Titanfluorid mit siebenwertigem Fluor im Kobalti-fluorolring.

Die Abspaltbarkeit der elektronegativen Anteile als Ionen ist durch die Anzahl der im Molekül vorhandenen hexavalenten Bisammoniakone gekennzeichnet, natürlich unter Nichtberücksichtigung der locker gebundenen Fluorwasserstoffmoleküle.

Von besonderem theoretischen Interesse sind die sich von den Kobaltiaken ableitenden *Aquoderivate*, deren *konstitutionelle Formulierung* auch erst durch die *Bülowsche Lehre* möglich wird; denn sie bilden sich, wenn man ein *Bisammoniakan* durch die *gleichwertige Bisaquangruppe* ersetzt. Ist z. B. das Hexamminokobaltichlorid $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3\}_2$ die Muttersubstanz einer sich von ihr ableitenden Reihe von Verbindungen, so ist als deren erster Abkömmling das Monoaquopentammino-kobaltihalogenid $\left\{\left[Co{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right]X_3\right\}_2$ anzusehen. *Ein Bisaquanmolekül hat ein Bisammoniakan verdrängt* und sich im Widerstreit der Kräfte, d. h. durch die Uebermacht der in den Kampf gezogenen Aquane an seine Stelle gesetzt.

Im ersten Kapitel von den Lösungen habe ich — den Grundlagen der Theorie entsprechend — das *monomolekulare* Aquan und seine energetisch möglichen Formen in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man zum *bimolekularen* Bisaquan übergeht. Wir erkennen auch hier ohne weiteres, daß die neue Theorie die Annahme von 2-, 4-, 6- und 8-wertigen Bis(aquan-, aquen-, aquin- und aquonmolekülen) gestattet, den Konstitutionsformeln Fig. 124, 125, 126 u. 127:

Fig. 124.

1. $H_2 > O - O < H_2 = \bar{a}\,2$

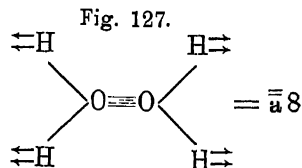
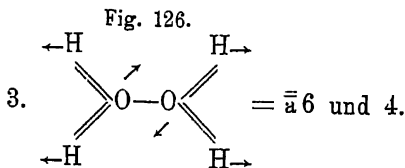
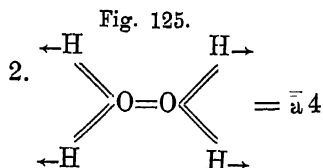
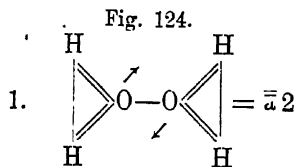
Fig. 125.

2. $H_2 > O = O < H_2 = \bar{a}\,4$

Fig. 126.

3. $H_2 > O - O < H_2 = \bar{a}\,6$ und

Fig. 127.

4. $H_2 > O \equiv O < H_2 = \bar{a}\,8$

entsprechend.

Die letztere wird in Wirklichkeit schon deswegen völlig aus-
en, weil ohne allen Zweifel die Tetrabindung zwischen den beiden
rstoffatomen zu labil ist und in OH-Bindung übergehen wird.
ər Zustand ist durch die tetravalente Bis-aquenformel gekenn-
ınet, die sich dadurch hervorhebt, daß der sonst so reaktive
rstoff der Aktivität des Wasserstoffes unterlegen wäre. Das ist
, wahrscheinlich, und so wird auch sie gleich Null zu setzen
so daß als wesentlichste Formen das bivalente Bisaquan: $\bar{\bar{a}}2$
das hexavalente Bisaquin $\bar{\bar{a}}6$ übrig bleiben. Das entspricht den
'tischen Befunden.

Aquo-pentammino-kobaltichlorid, formalistisch nach
·ner scharf bestimmt durch den Ausdruck $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3\right\}_2$
onstitutionell nach Bülow auszudrücken durch Fig. 128.

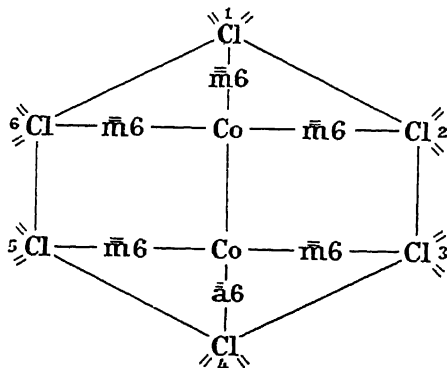



Fig. 128.

.exavalenten Bismolekeln bedingen die Ionisierung
· mit ihnen verbundenen Halogene.

Die theoretische Möglichkeit der Existenz einer stellungsiso-
Verbindung gleicher Zusammensetzung ist vorhanden; denn es
te das Bisaquin ja auch zwischen Co—Cl($_3$) sitzen. Daß es
„unsymmetrischere" Stellung einnimmt, ist indessen
g wahrscheinlich. Außerdem würde die Isolierung dieses
tiakes der experimentellen Forschung wohl seiner besonderen
tät wegen die allergrößte Schwierigkeit verursachen.

Diaquo-tetrammino-kobaltisalze: $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]X_3\right\}_2$ (Tetrammin-
kobaltsalze) und Triaquo-triammino-kobaltisalze: $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]X_3\right\}_2$
onstitutionell auszudrücken durch Fig. 129 u. 130.

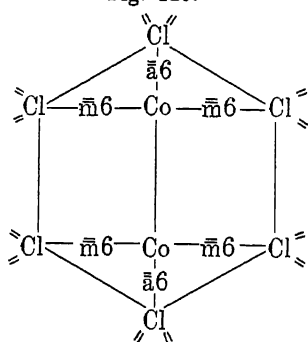



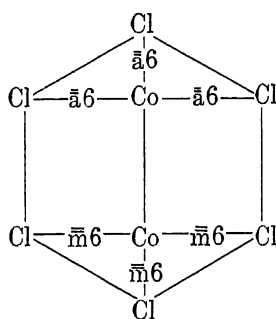
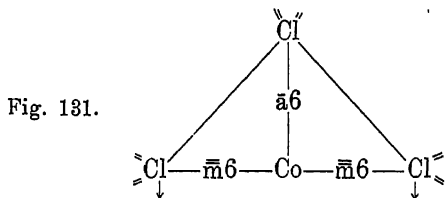
Fig. 129. Fig. 130.

Die weitere Aufstellung von Konstitutionsformeln neuer Kobaltiakreihen macht unter Zugrundelegung der vorstehenden Prinzipien keine besonderen Schwierigkeiten. Wie sind z. B. die „Chloroaquo-tretramin-kobaltisalze (Chloro-purpureosalze): $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right]X_2\right\}_2$ gebaut? Da im Doppelmolekül vier Chloratome dissoziieren, zwei aber fest gebunden sind, den letzteren also Ammoniumfunktionen nicht zukommen, so sind mit jenen **vier** sechswertige Bisammoniakine verbunden, während diese mit **zwei** hexavalenten Monoaquanen verkettet sind. Das erstere ist durch die vereinfachte Fig. 131 zu beformeln.

Fig. 131.

Von ganz besonderem Interesse, und zu gleicher Zeit ein Prüfstein auf die **Bülowsche** Lehre, ist die Tatsache, daß die Chloro-diaquo-triamin-kobaltisalze: $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_2\\Cl\end{matrix}\right]X_2\right\}_2$ in **zwei beständigen, isomeren Formen** existieren. So gibt es z. B. ein violettes Sulfat $\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_2\\Cl\end{matrix}\right]SO_4\right\}_2$ . . (A) [1] und ein blaugraues von derselben empirischen Zusammensetzung [2]). **Werner** erklärt diese auffallende

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 156 [1897].
[2]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 171 [1897].

Isomerie, seinen Anschauungen gemäß, durch die rein hypothetischen Schemata Fig. 132 u. 133.

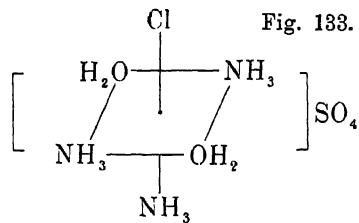
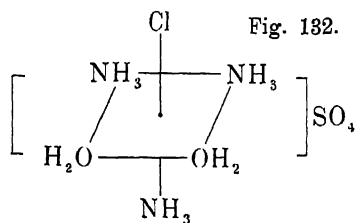
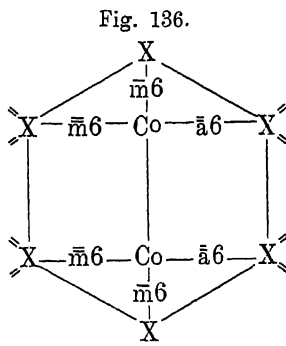
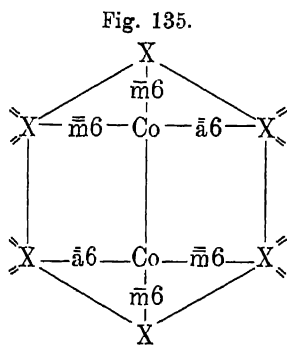
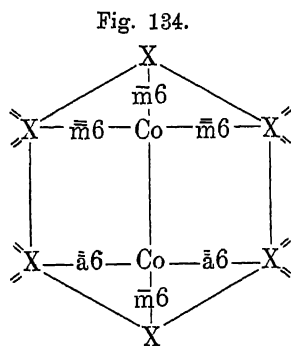
Fig. 132. Fig. 133.

Sie erläutern mit außerordentlicher Schärfe die Tatsachen der Isomerie, *können indessen keinen Anspruch darauf machen, als Konstitutionsformeln im Sinne organischen Molekularaufbaues zu gelten.* Kann denn die *neue Bülowsche Lehre* den experimentellen Befunden gerecht werden? Ja! Denn lösen wir die Bruttoformel (A) auf, so wird sie zu: $[Co_2 \cdot 6\,NH_3 \cdot 4\,H_2O \cdot 2\,Cl]\,2\,SO_4$. Das aber heißt nichts anderes als: vier der bimolekularen, inneren Gruppen sind *hexavalent* und *zwei hexavalente monomolekular*, was somit reinsymmetrisch nur durch die Figuren 134 u. 135 auszudrücken ist:

Fig. 134. Fig. 135. Fig. 136.

Daneben existieren noch eine dritte und vierte Möglichkeit Fig. 136 u. 137

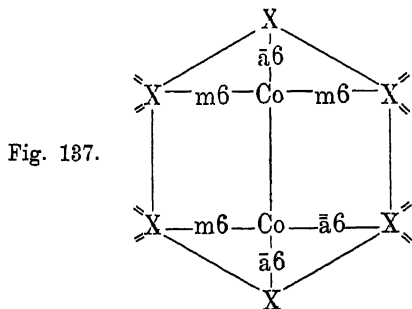



Fig. 137.

die indessen, ihrer Unsymmetrie wegen, in den Bereich der „Unwahrscheinlichkeiten“ gehörten. Somit bleiben theoretisch nur zwei Isomeriefälle übrig (Fig. 134 u. 135), in vollem Einklang mit den experimentellen Befunden.

(Mit Fig. 135 isomer ist die Molekularkombination Fig. 136, von denen die eine beim leisesten Anstoß in die andere übergehen wird.)

Daß das hexavalente Bisaquin — $\bar{\bar{a}}6$ — die Rolle einer Base, dem hexavalenten Biammoniakin ähnlich, spielen kann, macht beim heutigen Stande unserer Kenntnis von den Eigenschaften der „Oxoniumverbindungen“ keine Schwierigkeiten.

Den vorstehenden Beispielen von Bindungsisomerie ähnlich gestaltet sich die Erörterung über Chloro-triaquo-diaminino-kobaltisalze (Chloropurpureo-diammin-kobaltsalze) der Formel:

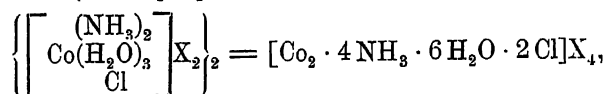
$$\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_3\\Cl\end{matrix}\right]X_2\right\}_2 = [Co_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 6\,H_2O \cdot 2\,Cl]X_4,$$

von denen das Sulfat: $X_4 = (SO_4)_2$ in zwei isomeren Formen zu erhalten ist, die mit zwei Aquan kristallisieren. Das zugrunde liegende „Sechserringskelett“ (Fig. 138),

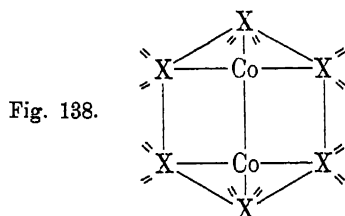
Fig. 138.

der Dikobalti-chlorolring, sieht in beiden Fällen gleich aus, die molekularen Einlagen aber sind vertauscht, weil das „hexavalente Bisaquon“ die Ueberhand bekommen hat; denn beide stehen hier im Verhältnis $NH_3 : H_2O = 4 : 6$. Dort ist es $NH_3 : H_2O = 6 : 4$. Ihre Konstitutionsformeln (Fig. 139, 140, 141) entsprechen also den Ausdrücken:

Fig. 139. Fig. 140. Fig. 141.

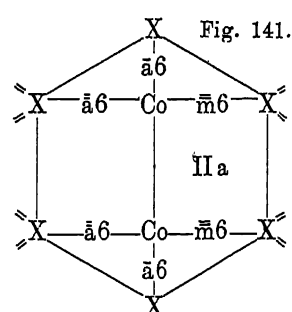
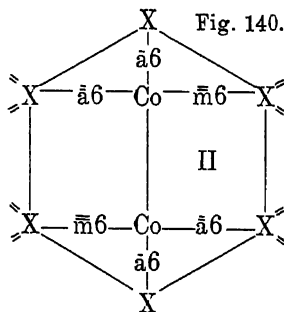
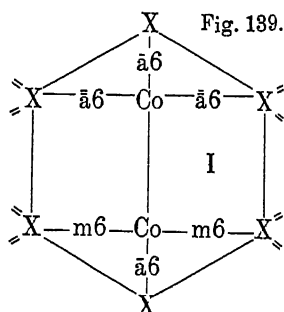
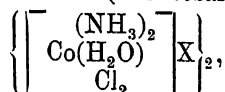



Fig. 140 ist tautomer mit Fig. 141. Von ihnen dürfte selbstverständlich auch hier nur eine der beiden existenzfähig sein. Die letzte, mögliche, völlig unsymmetrische kommt wieder nicht in Betracht.

Von diesen Chloro . . . kobaltisalzen kommt man über die „Dichloroaquo-triammin-kobaltisalze (Dichrosalze) der Formel:

$$\left\{\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)\\Cl_2\end{matrix}\right]X\right\}_2,$$

deren Kobaltichlorolringskelett (Fig. 142) durch

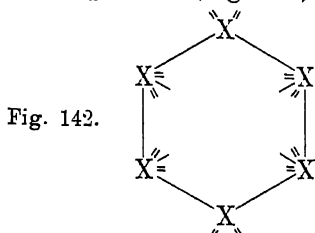
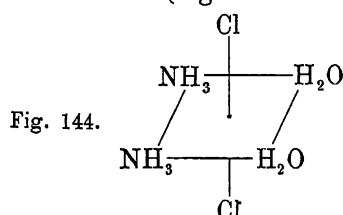
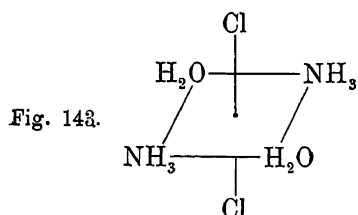



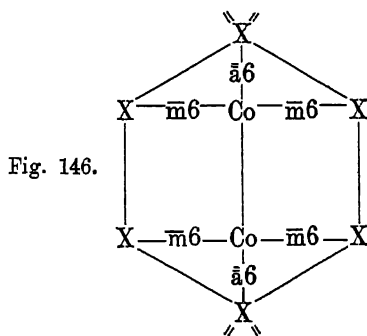
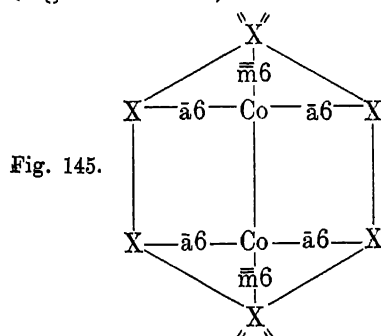
Fig. 142.

zu bezeichnen ist, zu den „Dichlorodiaqua-diammino-kobaltisalzen“ (Diaquo-praseosalzen). Sie treten wiederum in zwei isomeren Formen auf, denen Werner die Raumformeln (Fig. 143 u. 144)

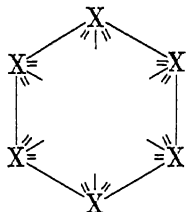
Fig. 143. Fig. 144.

sich grünlösendes Chlorid: $Cl:Cl:OH_2:OH_2 = 1:6:2:4$ — sich blaulösendes Chlorid: $Cl:Cl:H_2O:H_2O = 1:6:2:3$

zuerteilt.

Das wird präzisiert durch die Bülowschen Konstitutionsformeln (Fig. 145 u. 146).

Fig. 145. Fig. 146.

Die sämtlichen Salze dieser Reihe lassen sich, wie es scheint, mit Leichtigkeit in andere verwandeln, wenn man sie mit Basenüberschuß behandelt, ein Verhalten, das mit den Konstitutionsformeln in bestem Einklang steht.

Den elektrolytisch nicht dissoziierbaren Kobaltiamminen vom Typus: $\left\{\left[Co^{(NH_3)_3}_{X_3}\right]\right\}_2$ liegt das Kobalti-X-olringskelett (Fig. 147) zugrunde.

Fig. 147.

Am bekanntesten ist wohl das Trinitro-triaminkobalt (Triaminkobalt-nitrit, Dinitro-triamin-kobalt-nitrit) [1]:

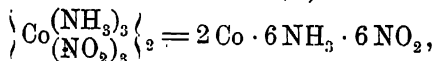
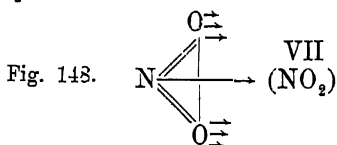
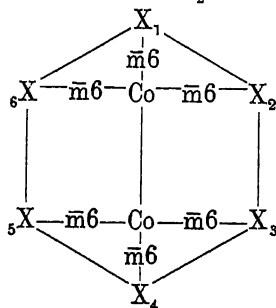
$$\left\{Co^{(NH_3)_3}_{(NO_2)_3}\right\}_2 = 2\,Co \cdot 6\,NH_3 \cdot 6\,NO_2,$$

worin $X = NO_2$ zu setzen ist. Denn der Nitritrest Fig. 148

Fig. 148.

ist siebenwertig (heptavalent) wie die Halogene und bildet deswegen mit derselben Leichtigkeit einen „Dikobalti-nitritolring".

Die genannte Verbindung existiert nach Werner in zwei isomeren Formen, nach Jörgensen indessen mit Sicherheit nur in einer einzigen. Letzteres würde mit der Bülowschen Lehre übereinstimmen; denn ohne dem Ganzen einen gewissen Zwang anzutun, läßt sich nur die eine Form: $X = NO_2$ voraussehen.

Fig. 149.

[1] Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 303; 17, 435. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 166 usw.

Natürlich sind Polymerien möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich. Mit dieser Konstitutionsformel in vollster Uebereinstimmung steht die Beobachtung, daß zwei von den sechs NO_2-Gruppen sich anders als die übrigen vier verhalten, indem sie bei der Einwirkung kalter, halbkonzentrierter Salzsäure durch Cl ersetzt werden, unter Bildung von „Dinitro-diamin-chlorid" (Chlorodinitro-triamin-kobalt).

Das sind natürlich die beiden para-X-ide des „Dikobalti-olringes", die sich, wie weit voranstehend, von den X-iden 2, 3, 5 und 6 durch ihre Bindungsart im planimetrischen Sechserring, Prisma oder Oktaeder, merklich voneinander unterscheiden müssen. Daß ihre Ersetzbarkeit eine Funktion der Stärke im Kampf ums Dasein innerhalb des Moleküles unter Massenwirkung ist, erscheint notwendig. Die unstreitbare Tatsache an sich aber ist eine von den vielen nicht mehr zu tilgenden Stützen der neuen Lehre.

In diese und ähnliche Typen läßt sich die ganze Welt der Kobaltiake und der ihnen ähnlichen Verbindungen einordnen, wenn man bedenkt, daß X durch andere elektronegative Elemente und Gruppen, Aquane und Ammoniakane aber durch alle gleichartigen Ammoniakabkömmlinge ersetzt werden können.

Dieses ungeheure Gebiet ist einer neuen Konstruktion zugänglich geworden, wodurch die Theorie der Praxis vorauseilen kann, wie das mit so großem Erfolge in der organischen Chemie geschehen ist.

Wenn man die neuere Literatur durchsieht, so spielen in den „Kobaltiaken" (als Sammelname gebraucht) die heterozyklisch-aromatischen Basen Pyridin, Piperidin, Chinolin, ihre Homologen, Oxy- und Karboxylderivate und alles andere, was noch in diese Gruppen gehören mag, eine bedeutende Rolle, weil sie unter besonderen experimentellen Bedingungen und mit besonderen experimentellen Mitteln die einfachsten $(H_2O)_a$ und $(NH_3)_a$ zu ersetzen vermögen. Die ganze, so kompliziert aussehende Chemie der Kobaltiake ist ja im Grunde nichts anderes als eine geschickt durchgeführte Verdrängung des einen durch das andere und insofern heute nicht mehr von weitschauender Bedeutung. Das Experiment kann nur noch weitere Bestätigungen der neuen Lehre bringen, sie zu stützen wird es nicht imstande sein.

Im zweiten Kapitel von den kristallwasserhaltigen Verbindungen habe ich darauf hingewiesen, daß sich die Aquane durch Pyridinane, Chinolinane usw. ganz oder teilweise ersetzen lassen. Von diesem ausgehend will ich zur Konstruktion der für die Chemie der „Ko-

baltiake“ (immer wieder als Sammelname gedacht!) so wichtigen „Basenane“, -ene, -ine, -one schreiten, deren Einreihung in die grundlegenden typischen Formeln dann keinen Schwierigkeiten mehr begegnen kann.

Ich wähle — nur im Interesse vereinfachten Druckes — das Pyridinan, dessen mono- und bimolekulare Reihen in den Kobaltiaken schon längst ihren Platz gefunden haben, gekennzeichnet durch Fig. 150, 151, 152:

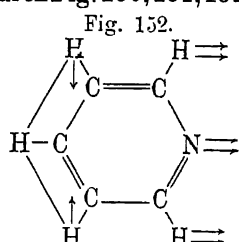
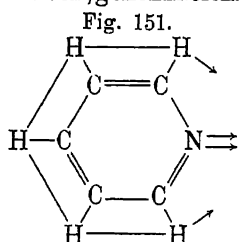
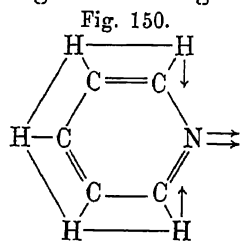
Fig. 150. Fig. 151. Fig. 152.

und so weiter bis zum bimolekularen

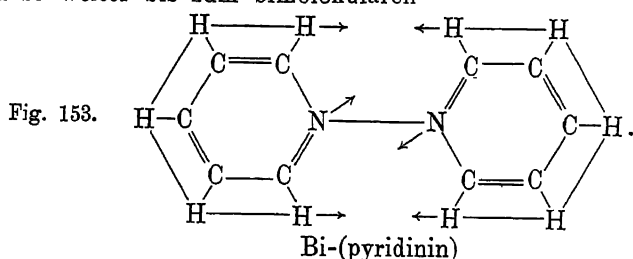
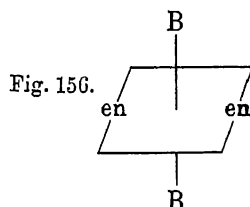
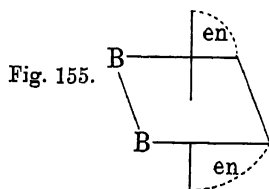
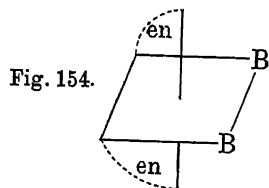
Fig. 153. Bi-(pyridinin)

Von ganz besonderem theoretischen Interesse sind diejenigen „Kobaltiake“, welche unter Werners „Spiegelbildisomerien“ fallen; denn „das Oktaederbildschema ergibt zahlreiche Verbindungen, die mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind“ [1]). Einfache Fälle finden sich bei Verbindungen mit komplexen Radikalen, wenn sich an ihrem Aufbau „koordinativ gleichwertige Gruppen, wie Aethylendiamin und ähnliche beteiligen, d. h. wenn (im halben Molekül) die vier Gruppen A durch zwei Moleküle Aethylendiamin ersetzt sind“. In diesem Falle sind Werners Raumformeln der cis-Isomerie mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar, wie er das in geistreicher Weise kennzeichnet durch die Schemata Fig. 154 u. 155:

Fig. 154. Fig. 155. Fig. 156.

[1]) Werner, Anorg. Chem. 3. Aufl., 360.

Mit voller Deutlichkeit müssen sich diese interessanten Verhältnisse durch Bülows Konstitutionsformeln darstellen lassen. Daß die en-e in den Kobaltiaken sechswertig sein müssen, liegt auf der Hand. Es fragt sich nur: ist ihre Konstitutionsformel mit dieser Forderung in vollen Einklang zu setzen? Die sich zwanglos ergebenden Ausdrücke führen von der „toten", inaktiven Form des Aethylendiamins: $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Fig. 157 u. 158 (1)

Fig. 157.

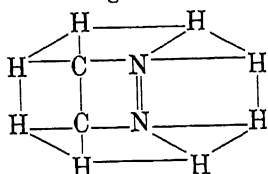



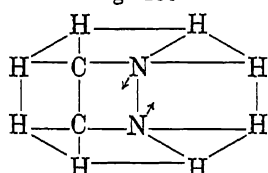
Fig. 158.

über die bivalente und nicht formulierte tetravalente zu den beiden einzig möglichen isomeren hexavalenten Fig. 159 u. 160,

Fig. 159.

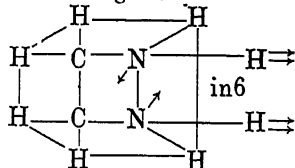



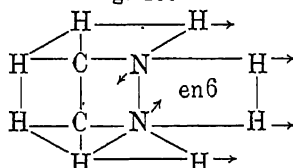
Fig. 160.

denen dann endlich die beiden Konstitutionsformeln des obigen „Kobaltiakes", Fig. 161 u. 162 (2)

Fig. 161.

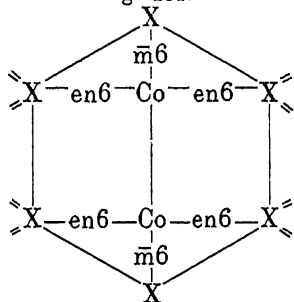
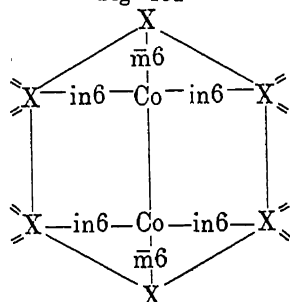



Fig. 162

entsprechen.

Also auch in diesen Fällen bewährt sich die neue erkenntnistheoretische Lehre von der Welt chemischer Verbindungen, und selbst Werners (l. c. S. 373) unaufgeklärte Isomerieerscheinungen bieten heute der Konstruktion keine Schwierigkeiten dar.

Einen dieser eigenartig gelegenen Fälle haben S. M. Jörgensen

und S. P. L. Sörensen am Tetrammino-plato-tetrachloroplatoat: $[Pt(NH_3)_4] \cdot (PtCl_4)$ beobachtet [1]).

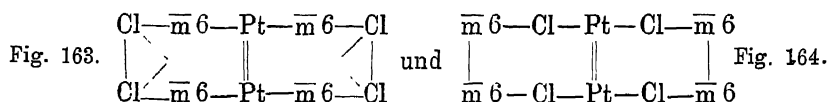
In seiner bekanntesten Modifikation ist dieses Salz von Magnus grün. Werden indessen die von Jörgensen und Sörensen festgesetzten Bedingungen innegehalten, so kann man eine völlig gleich zusammengesetzte Verbindung gewinnen, die intensiv rot gefärbt ist.

Das ist mit Leichtigkeit zu erklären durch die Annahme, die in der Theorie ihre Stütze findet, daß in einem Falle die monomolekularen Ammoniakine sich zwischen Metall und Chlor eingeschoben haben, im anderen Falle aber von außen mit dem Molekül Pt_2Cl_4 verkettet sind, gemäß den Konstitutionsformeln

$$\begin{array}{ccccccccc} Cl & — & \overline{m}\,6 & — & Pt & — & \overline{m}\,6 & — & Cl \\ | & \diagdown\diagup & & & \| & & & \diagup\diagdown & | \\ Cl & — & \overline{m}\,6 & — & Pt & — & \overline{m}\,6 & — & Cl \end{array}$$

Fig. 163. und

$$\begin{array}{ccccccccc} \overline{m}\,6 & — & Cl & — & Pt & — & Cl & — & \overline{m}\,6 \\ | & & & & \| & & & & | \\ \overline{m}\,6 & — & Cl & — & Pt & — & Cl & — & \overline{m}\,6 \end{array}$$

Fig. 164.

Die komplexen Zyanverbindungen.

Zu den längst bekannten und zu gleicher Zeit allertypischsten Vertretern der Reihe „komplexer Verbindungen“ gehören Ferro-, Ferri- und Kobaltizyankalium und einige andere ähnliche, in denen durch keine der bekannten Reaktionen, ohne völlige Zerstörung des Moleküls, Eisen oder das ihm entsprechende Metall nachgewiesen werden kann. Derartige Verbindungen haben sich, unter der Herrschaft der seitherigen Anschauungen über die Valenz der Elemente, man könnte wohl sagen naturgemäß, einer konstitutionellen Betrachtung entzogen.

Die formalistisch exakten, die Reaktionen dieser Körper in voller Schärfe charakterisierenden Ausdrücke: $[Fe(CN)_6]R_4$ usw. geben uns zwar von dem rein äußeren, reaktiven Verhalten solcher Salze unter Berücksichtigung der Arrheniusschen Ionentheorie einen tiefen Einblick in ihre Spaltstücke, besagen aber nur Unzulängliches über den Aufbau und die Lagerung der Atome.

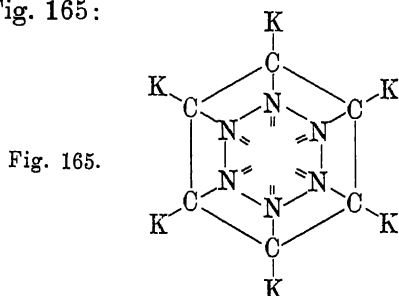
Auch hier schafft die Bülowsche Lehre nachhaltig Wandel.

Unter Berücksichtigung seiner chemischen Umsetzungen erteilt man bis heute dem Zyankalium ohne Bedenken die Konstitution $K—C \equiv N$ und macht es damit zu einem einmoleküligen Salz, dessen elektropositiver Teil in direkter Verbindung mit dem Kohlenstoffatom steht — in voller

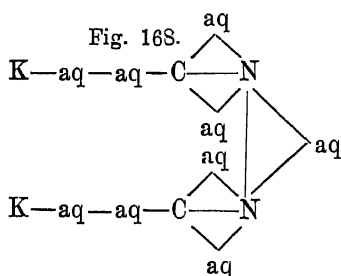
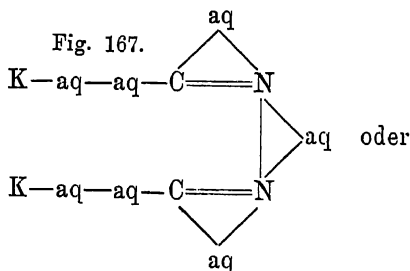
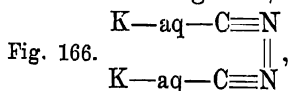
[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 441 [1906].

Uebereinstimmung mit den Halogeniden —. Dann ist man genötigt, dem Stickstoff, dieser Sachlage gemäß, die *Dreiwertigkeit* zuzusprechen.

Unter *diesen* Voraussetzungen kann man an die *Konstruktion* einer polymeren Formel: $(KCN)_\alpha$ nicht denken, ohne in Phantastereien zu verfallen, und doch ist nichts sicherer als die Annahme, daß Zyankalium *kein monomolekularer Körper* ist, sowenig wie Chlornatrium oder Chlorkalium, sondern *ein polymolekularer*, in welchem zum mindesten $\alpha = 6$ sein wird. Wenn man außerdem bedenkt, daß Stickstoff, seiner Stellung im periodischen System entsprechend, *immer und überall ein fünfwertiges Element* ist, so ergibt sich aus diesen Grundlagen mit Leichtigkeit und Notwendigkeit die der *Prismen-, Pyramiden-, oder Oktaederformel* entsprechende planimetrische Projektion Fig. 165:

Fig. 165.

$= (CN)_6$ *mit dem sechsgliedrigen Zyanolring.*

Zyankalium löst sich mit besonderer Leichtigkeit in Wasser und spaltet schon durch die stark verdünnte Kohlensäure der Luft Metallion ab, unter gleichzeitiger Anziehung von Wasser. Das alles heißt aber nichts anderes als: der innere Bau des festen Zyankaliums ist ein so lockerer, daß er, von Aquanen angegriffen, in wenigstens drei Teile zerfällt, die durch die Formeln Fig. 166, 167 u. 168

Fig. 166. Fig. 167. Fig. 168.

auszudrücken sind.

Daß Kalium weitgehend vom sauren CN-Rest abgelöst ist, beweist die stark alkalische Reaktion der wäßrigen Lösungen, und daß trotz der spaltenden Wirkung des Lösungswassers immerhin zwei Moleküle in einem engen Zusammenhang stehen bleiben, geht aus der Tatsache hervor, daß sich bei Zerlegungen besonderer Art nicht selten Dizyan bildet.

Setzt sich nun Zyankalium mit Ferrochlorid um, so geschieht das im Sinne der Gleichungen: $4\,KCN + Fe_2(Cl)_4 = 4\,KCl + Fe_2(CN)_4$, wo $Fe_2Cl_4 = 2\,FeCl_2$ durch die erkenntnistheoretische Konstitutionsformel Fig. 169:

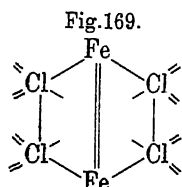
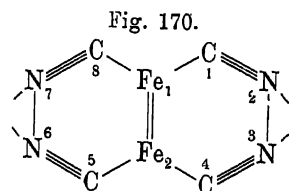



Fig. 169.

und das Ferrozyanid durch die tote, inaktive (Fig. 169)

Fig. 170.

ausgedrückt werden muß.

Selbstverständlich ist das Eisen direkt an den Kohlenstoff gebunden, wie das aus dem Zerfall des Ferrozyankaliums durch Hitze hervorgeht (s. unten). Daß die „dreifachen" Bindungen in dem naphthalinoiden „Ferrodizyanolring" zum Ausgleich ihrer inneren Spannungen mit geeigneten Körpern wie Zyankalium sich molekular zu vereinigen streben, liegt auf der Hand. Es sind vernünftigerweise nur zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen. Die eine läßt es zu, daß, nach Aufspaltung der doppelten Bindungen in den dreifach verketteten Zyangruppen 1, 2; 3, 4; 5, 6 und 7, 8, sich je ein „monomolekulares, bivalentes Zyanidan" sowohl an Kohlenstoff als auch an den je benachbarten Stickstoff allein anlagert, oder aber, daß diese „Addition", „Konjugation", „Verkuppelung" unter gleichzeitiger Bindung vor sich geht. Das kommt mit Deutlichkeit durch die beiden Konstitutionsformeln des Ferrozyankaliums (Fig. 171 u. 172):

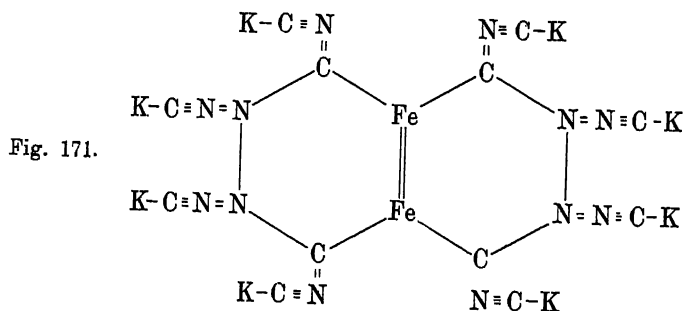
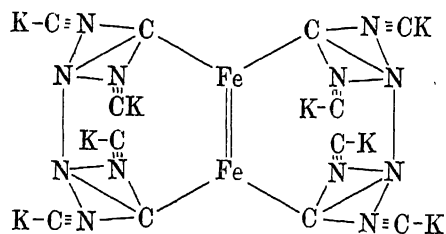



Fig. 171.

Fig. 172.

zum Ausdruck.

Die erstere von beiden ist zu verwerfen, weil die eine Hälfte des addierten KCN an Ringkohlenstoffe, die andere an orthoständige Ringstickstoffatome gebunden ist. Diese Ungleichheit müßte im Verhalten des Ferrozyankaliums in irgend einer Weise zum Ausdruck kommen. Da das aber nicht der Fall ist, so muß man annehmen, daß alle acht additiv hinzugetretenen KCN-Moleküle mit der zugrunde liegenden Muttersubstanz durchaus gleichartig verkuppelt sind, wie das aus der zweiten Formel Fig. 172 hervorgeht.

Sie erklärt spielend leicht den Zerfall in die Ionen K_4 und $(Fe[CN]_6)$, die Zerstörung durch Glühen, wobei sich Zyankalium, Eisenkarbid FeC_2 und Stickstoff bilden, die Zerlegung durch Schmelzen mit Pottasche unter Bildung von Zyankalium, zyansaurem Kalium, Kohlendioxyd und metallischem Eisen und die komplizierte Aufspaltung und Zertrümmerung durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kalium-, Ferro- und Ammoniumsulfat und in Kohlenoxyd.

Aus dem Ferrozyankalium entsteht durch Oxydation das stark gefärbte Ferrizyankalium: $(K_3Fe[CN]_6)_2$. Die vierwertige Ferrogruppe $\begin{array}{c}—Fe—\\ \| \\ —Fe—\end{array}$ geht dabei durch Oxydation (Anlagerungsreaktion) in die sechswertige Ferrigruppe $\begin{array}{c}| \\ —Fe— \\ | \\ —Fe— \\ |\end{array}$ über, wobei also die doppelte Bindung zwischen den beiden, das Molekül bildenden Eisenatomen aufgehoben und in die einfache Verkettung umgewandelt wird. Am deutlichsten kommt dies zum Ausdruck bei dem Uebergang von Ferrochlorid in Ferrichlorid (Fig. 173):

Fig. 173.

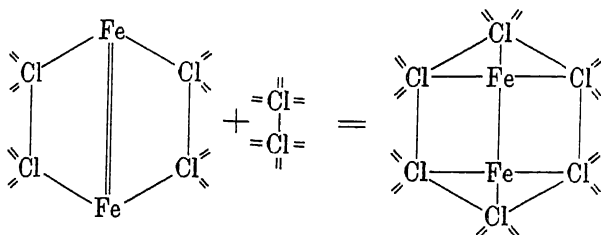
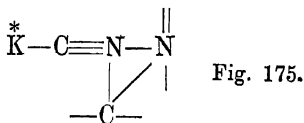
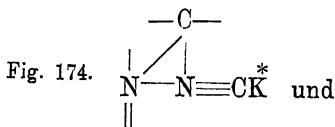
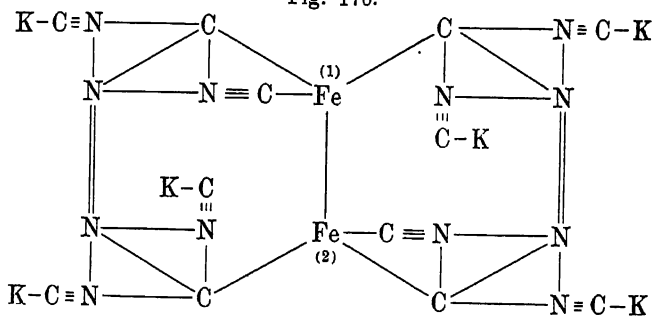
Fe
Cl Cl
Cl Cl
Fe
+ =Cl= | =Cl= =
Cl
Cl—Fe—Cl
Cl—Fe—Cl
Cl

Ueberträgt man diesen Chlorierungsvorgang auf die Umwandlung von Ferro- in Ferrizyankalium, dann ist es ohne weiteres klar, daß die beiden, dem Eisen angelagerten Halogene sofort mit zwei Kaliumatomen unter Bildung von KCl reagieren. Das kann, immer unter Berücksichtigung der unbedingt bevorzugten völlig symmetrisch ausgeglichenen Struktur des Moleküles, nur so vor sich gehen, daß das additiv an Fe_1 hängende Chlor Fig. 172 mit dem ihm links, und das additiv an Fe_2 hängende Cl mit dem ihm unten rechts benachbarten Kaliumatom der gleichwertigen inneren Gruppen Fig. 174 u. 175:

Fig. 174.
—C—
N—N≡CK*
und
K*—C≡N—N
—C—
Fig. 175.

reagiert.

Dem roten Blutlaugensalz, welches im Gegensatz zur Annahme anderer Forscher [1]) nach den Untersuchungen von Hauser und Biesalski nur in einer einzigen Form existiert, muß demzufolge der durch Fig. 176 gekennzeichnete Molekularbau:

Fig. 176.

zukommen.

Vom rein theoretisch-konstruktiven Standpunkt aus ist klar, daß

[1]) Werner, l. c. Seite 373; J. Locke u. G. H. Edwards, Amer. Chem. Journ. 21, 193 [1898]; Bellucci u. Sabatini, Atti Reale Acad. dei Lincei (5) 20, I, 176—181; 239—243 [1911].

sich gewisse Zyangruppen der beiden Muttersubstanzen durch andere gleichwertige, additive Reste ersetzen lassen. Hierher gehören die Eisenpentazyanverbindungen [1]), wie K. A. Hofmann im allgemeinen Stoffe bezeichnet, welche den sauren salzbildenden Komplex $(Fe(CN)_5x)$ enthalten, der natürlich in $(Fe(CN)_5x)_2$ zu verdoppeln ist und verschiedene Basizität besitzen kann, dem inneren Bau entsprechend.

Vom Standpunkt der Wernerschen Koordinationstheorie (l. c. S. 19, 20) spielt in dem Komplexe $(Fe(CN)_5x)$ das Fe, wie Kobalt in den Kobaltiaken, die Rolle des Zentralatomes mit der erkenntnistheoretisch unerklärten Koordinationszahl 6. Um dies gelagert sind fünf Zyanmolekeln $(CN)_5$ und eine sechste Gruppe x, den Ecken eines Oktaeders entsprechend. Ist $x = NO$, so resultieren die längst bekannten „Nitroprussidverbindungen“, die man nach Hofmann am besten als Ferripentazyan-nitrososalze bezeichnet. Es sind durch ihn solche Körper bekannt geworden, in welchen x auch gleich NO_2, NH_3, H_2O, As_2O_3 und SO_3 ist.

Innerhalb des Komplexes kann Eisen in Ferro- oder Ferriform vorhanden sein. Körper, welche $(\overset{''}{Fe}(CN)_5)_2$ enthalten, nennt man „Prusso-“, die mit $(\overset{'''}{Fe}(CN)_5)_2$ „Prussiverbindungen“.

So ist das Prussonitritnatrium durch den formalistisch vollendeten Ausdruck: $\left[\left\{\overset{''}{Fe}{}^{(CN)_5}_{NO_2}\right\}Na\right]_2 + 20 \cdot aq$ nach seinen Eigenschaften hin gekennzeichnet. Einen tieferen Einblick in den Molekularbau kann uns indessen erst die neue Lehre gestatten.

Es leitet sich vom gelben Blutlaugensalz dadurch ab, daß die zwei sich deckenden Zyangruppen 1 und 4: Fig. 177 in Fig. 172 S. 95

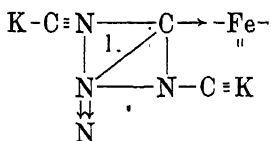
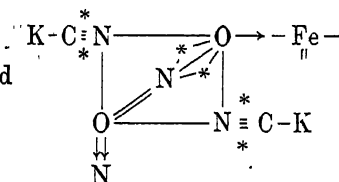
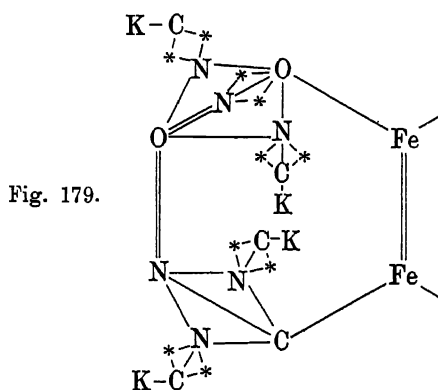



Fig. 177. ersetzt worden sind durch Fig. 178. Fig. 178.

Wie man sieht, ist das eine der beiden Sauerstoffatome der Gruppe NO_2 mit dem Stickstoff doppelt, das andere mit ihm dreifach gebunden. Zwei dieser Bindungen neigen, der inneren Spannung wegen, natürlich zur Aufspaltung, desgleichen die übrigen acht im

[1]) Dammer, J. B. **791** [1903].

Molekül vorhandenen ungesättigten, „acetylenoiden" Verkuppelungen. Diesen Tatsachen im vollsten Maße entsprechend lagern sich, im Sinne theoretischer Zwangsfolgerung, an jeden der beiden Kerne des naphthalinoiden Gebildes zehn Moleküle des zweiwertigen „Aquans", in Summa also zwanzig an. Mit vollkommener Sicherheit ließ die neue Bülowsche Lehre also diesen Kristallwassergehalt voraussehen. Man braucht ja nur die längst bekannten Erfahrungen über das Verhalten ungesättigter Verbindungen auf die vorliegenden Fälle zu übertragen. Das halbe Molekül (Fig. 179) ist also so aufgebaut (aq = *):

Fig. 179.

Von höchstem theoretischem Interesse ist das Prussoaquonatrium $\left\{\left[\overset{''}{Fe}{(CN)_5 \atop H_2O}\right]Na_3\right\}_2 + 14\,aq.$

Der gelbe kristallinische Körper gibt zwölf der Kristallwassermoleküle im Vakuum über Schwefelsäure und die zwei letzten bei 90—110° ab. Die beiden im komplexen Anion befindlichen sind ohne Zerstörung des Individuums nicht zu entfernen. Sie haben also die Stellen zweier Zyklozyane im gelben Blutlaugensalz eingenommen. Das naphthalinoide Di(Ferro-zyan-aquanol-ringskelett) bekommt die Form der Fig. 180:

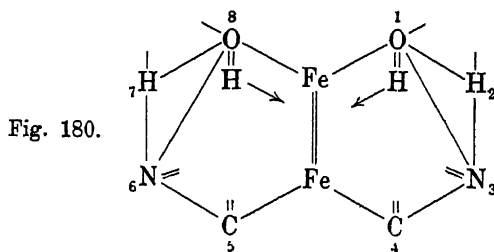
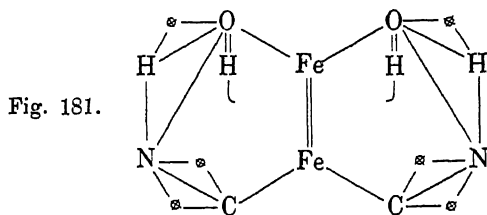
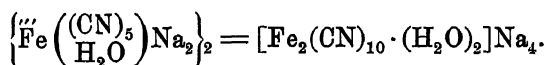
Fig. 180.

Es ist selbstredend, daß sich mit einer solchen Substanz nicht acht Moleküle Zyankalium, wie in Formel Fig. 172, S. 97 zu verkuppeln vermögen, sondern nur sechs, weil sich an die doppelten Bindungen 1, 2 und 7, 8 nur je ein (KCN) anschließen läßt. Ihr wasserfreies Salz sieht also, wenn wir zur Vereinfachung von (N—C—K) ⊛ setzen, so aus Fig. 181:

Fig. 181.

Jeder Aquol- und Zyanolringteil hat je ein bzw. zwei molekulare Zyankalium-ane addiert. Ein jedes der letzteren lagert, wie wir das aus Formel Fig. 179, S. 98 gesehen haben, mit Notwendigkeit je zwei Aquane, in Summa also zwölf an, die sich von den letzten beiden, zwischen O und H eingeschobenen ganz selbstverständlich unterscheiden müssen. Da auch das im Verhalten des kristallisierten Prussoaquonatriums zum allerdeutlichsten Ausdruck kommt, so häuft sich Beweis auf Beweis für die Richtigkeit und die Wichtigkeit der Bülowschen Lehre. Sie gestattet, so komplizierte Verhältnisse vorauszusagen, deren Lösung vorher zu den unmöglichen Dingen gehörte.

Die Erkenntnis geht jedoch noch um einen Schritt weiter. Ich muß mich deswegen zum Prussi-aquonatrium wenden.

Das „aquopentazyanferrisaure Natrium, Ferri-pentazyan-aquo-natrium" hat die rationelle Formel

$$\left\{\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\left(\begin{matrix}(CN)_5\\ H_2O\end{matrix}\right)Na_2\right\}_2 = [Fe_2(CN)_{10}\cdot(H_2O)_2]Na_4.$$

Es entsteht aus der entsprechenden Prussoverbindung $\left\{\overset{\prime\prime}{Fe}\left(\begin{matrix}(CN)_5\\ H_2O\end{matrix}\right)Na_3\right\}_2$ + 14 aq durch Oxydation mit Bromwasser als ein äußerst hygroskopisches, dunkelblauviolettes Pulver. (Dammer IV. 794.)

Ein vergleichender Blick auf die Bruttoformeln zeigt uns an, daß sich die beiden Verbindungen wie rotes und gelbes Blutlaugensalz durch den Gehalt an Alkalimetall unterscheiden. Das Prussosalz hat sechs, das Prussisalz vier Kationen.

Hätte das Prussoaquonatrium wirklich die Konstitutionsformel Fig. 180, S. 98 dann wären nur zwei Möglichkeiten vorhanden, um von ihm zum aquo-pentazyan-ferrisauren Natrium zu kommen: Entweder

nimmt das an Fe (1) addierte Chlor eines der Aquozyankaliane heraus, oder es greift in die Sphäre des Fe (2) über, und mit dem addierten Chlor des Fe(2) ist es ähnlich so. Das aber führt uns zu ganz unharmonischen Formeln, die wir unbedingt von der Hand weisen müssen.

Aus dieser Erkenntnis, deren Grundlage das experimentelle Verhalten des Prussiaquosalzes ist, folgt, daß die dortige Skelettformel Fig. 180, S. 98 umzuwandeln ist in die noch symmetrischere (Fig. 182)

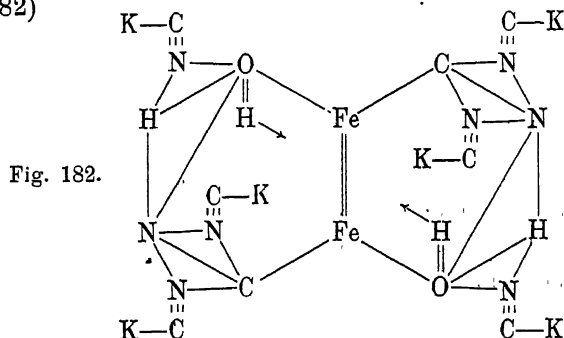
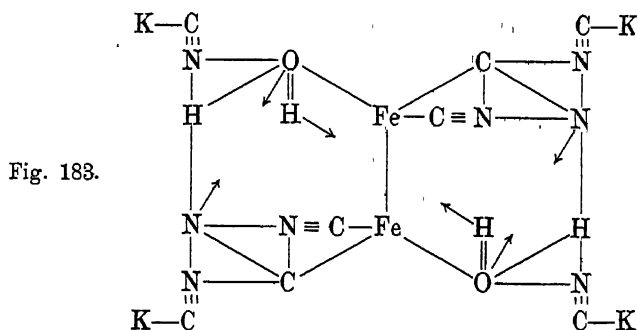



Fig. 182.

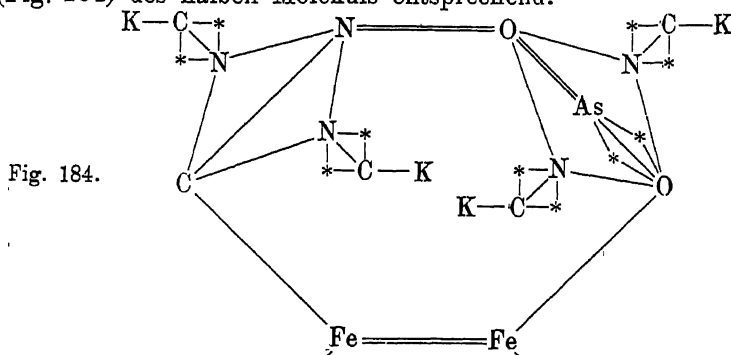
denn aus ihr leitet sich durch Oxydation mittels Chlor die harmonische Konstitutionsformel Fig. 183:

Fig. 183.

ab, welche aus der anderen nicht hervorgehen konnte.

Die stark hygroskopischen Eigenschaften des Prussiaquonatriums erklären sich unschwer aus den Spannungsverhältnissen der „inaktiven, toten Form“, in der nicht weniger als sechs dreifache und vier doppelte Bindungen vorhanden sind. Rein energetisch (aktiv) geschrieben würden die ungesättigten Verkettungen durch Anlagerung entsprechender, reaktiver Wärmequanten (Thermonen) in die gesättigten übergehen, welche nun in stöchiometrisch-exothermer Reaktion mit Aquanen reagieren: „Wasser anziehen“.

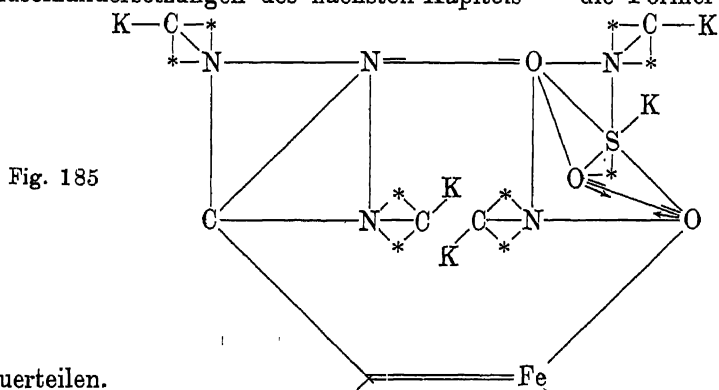
Wir haben gesehen, warum „Prussonitritnatrium“ (Nitro-

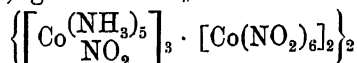
pentazyan-ferrosaures Natrium): $\left\{Fe\left(\begin{matrix}(CN)_5\\ NO_2\end{matrix}\right)Na_4\right\}_2$ mit zwanzig Molekülen Wasser kristallisiert (Fig. 179, S. 98). Wird das N— der „Nitrogruppe" durch das gleichwertige Arsen ersetzt, so ist es, im Sinne der Bülowschen Lehre, selbstverständlich, daß das homologe Prusso-arsenit-natrium (arsenito-pentazyan-ferrosaures Natrium, Ferro-penta-zyan-arsenit-natrium) ebenfalls mit zwanzig Molekülen Aquan kristallisieren muß, nebenstehender Formel (Fig. 184) des halben Moleküls entsprechend.

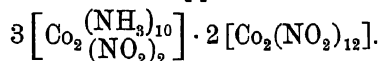
Fig. 184.

Besonders reizvoll, obgleich erst in das nächste Kapitel gehörend, erscheint die Ermittlung der Bülowschen Konstitutionsformel für das Prusso-sulfit-natrium (sulfito-pentazyan-ferrosaures Natrium, Ferro-pentazyan-sulfit-natrium): $\left\{Fe\left[\begin{matrix}(CN)_5\\ SO_3\end{matrix}\right]Na_5\right\}_2$, weil das halbe Molekül mit neun (!) Aquanen kristallisiert und fünf Kationen enthält.

SO_3 vertritt also im Komplex eine Zyangruppe, man kann auch sagen: eine Aquo-, Nitro- oder Arsenitgruppe. Das kann nur sein, wenn wir ihm — in Uebereinstimmung mit den Auseinandersetzungen des nächsten Kapitels — die Formel Fig. 185:

Fig. 185

zuerteilen.

Daß selbst die kompliziertest zusammengesetzten Kobaltiake von nun an nach feststehenden Prinzipien der Konstruktion zugänglich sind, soll zum Schluß gezeigt werden an dem zu den Verbindungen der (CoA_5)-Gruppe[1]) gehörenden „Hexanitrokobaltiat“:

$$\left\{\left[Co\frac{(NH_3)_5}{NO_2}\right]_3 \cdot [Co(NO_2)_6]_2\right\}_2$$

vom Typus $\left\{\left[Co\frac{A_5}{X}\right]X_2\right\}_2$. Da auf sechs basische Reste vier saure kommen, so haben wir es mit einem „basischen Salz“ zu tun. Zunächst sei die Formel in die doppeltmolekulare umgeschrieben:

$$3\left[Co_2\frac{(NH_3)_{10}}{(NO_2)_2}\right] \cdot 2\,[Co_2(NO_2)_{12}].$$

Wenn zwei und mehr Nitrogruppen inaktiv-komplexisch zyklisch gebunden sind, dann sind sie wie Cl siebenwertig. Sie verketten sich als Ringglied mit je einem monomolekularen, hexavalenten Ammoniakon, im Sinne der Bindung: $\left(-\overset{|}{\underset{|}{N}}<\begin{matrix}O=\\ \|\\ O=\end{matrix}\right) = VII$

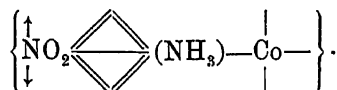
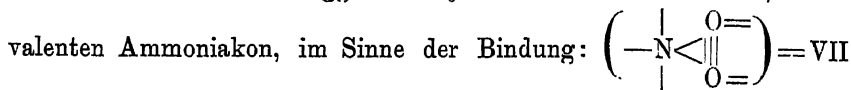
$$\left\{\begin{matrix}\uparrow\\ NO_2\\ \downarrow\end{matrix}\diamondsuit(NH_3)-\overset{|}{\underset{|}{Co}}-\right\}.$$

Etwas anderes ist es mit dem direkt an Kobalt gebundenen, bimolekularen $(NO_2)_2$ in der negativen Gruppe (Fig. 186):

Fig. 186.

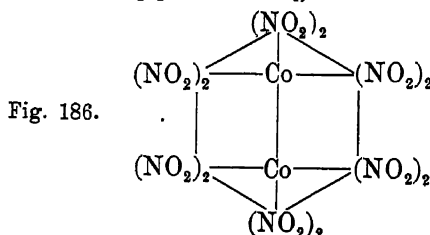
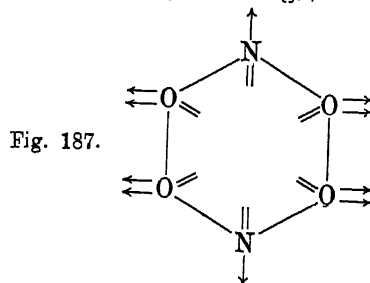
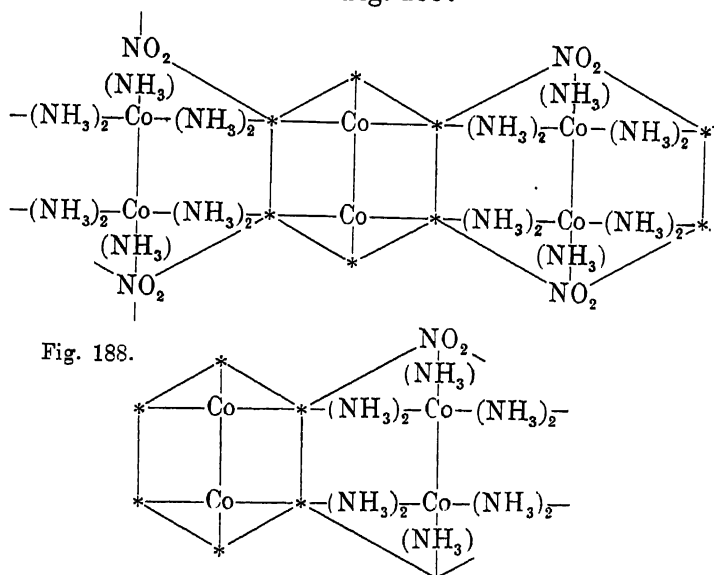
$$\begin{matrix} & (NO_2)_2 & \\ (NO_2)_2 & — Co — & (NO_2)_2 \\ | & | & | \\ (NO_2)_2 & — Co — & (NO_2)_2 \\ & (NO_2)_2 & \end{matrix}$$

Da ist es dekavalent (zehnwertig), dem Ausdrucke Fig. 187

Fig. 187.

$$\begin{matrix} & \overset{\uparrow}{N} & \\ \leftrightarrows O & & O \rightrightarrows \\ | & & | \\ \leftrightarrows O & & O \rightrightarrows \\ & \underset{\downarrow}{N} & \end{matrix}$$

$(NO_2)_2$ = * (Stern) in Fig. 188, S. 103, entsprechend.

[1]) Gmelin-Kraut, V, 1. 354.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse ergibt sich für das ganze große Molekül $\left\{\left[3\,Co_2{(NH_3)_{10} \atop (NO_2)_2}\right]\cdot 2[Co(NO_2)_{12}]\right\}_2$ (S. 102) die Bülowsche Konstitutionsformel Fig. 188:

Fig. 188.

die allen Eigenschaften des Salzes Rechnung trägt.

Ich kann mich an dieser Stelle nicht weiter zu allen dieser Klasse von Verbindungen zugehörenden Ordnungen wenden. Sie lassen sich insgesamt unter Zugrundelegung der besprochenen Prinzipien konstitutionell formulieren. Den großen Ausbau zu vollenden, muß ich anderen überlassen.

IV. Kapitel.

Die Oxysäuren.

A. Die beständige Schwefelsäure.

Den herrschenden Anschauungen gemäß, unterscheiden sich die Halogenwasserstoffsäuren von den Oxysäuren dadurch, daß bei jenen das saure Wasserstoffatom direkt mit dem Halogenatom verbunden ist, die Säure H—X bildend, während bei diesen das H durch Vermittlung eines Sauerstoffes mit den zugrunde liegenden metalloiden Elementen verkettet sein soll. Die Anzahl der Hydroxylgruppen bedingt im allgemeinen die Basizität der

Säure, wennschon Theorie und Praxis in allen diesen Dingen ni
immer in Einklang zu bringen sind.

Vergleichen wir die seitherigen Konstitutionsformeln miteinand
$H^*—X$ und $\begin{matrix}H^*O\\H^*O\end{matrix}\!\!>\!S\!\!\begin{matrix}\nearrow O\\\searrow O\end{matrix}$, so ist ihr Dualismus ein scharf in
Augen springender. Der unbefangene Beobachter fragt sich verg
lich nach dem Grunde, warum die mit so einfachen Mitteln schaffer
Natur in diesem Falle sich zweier Methoden bedient haben s
— wenn nicht zwingende Gründe für sie vorliegen —, um zu de
selben Endresultat einer Säure zu gelangen.

Wenn wir der Sache aber auf den Grund gehen, so sind es r
einige wenige Umsetzungsreaktionen, welche die Anwesenheit v
Hydroxylgruppen in den Oxysäuren plausibel erscheinen lass
und die unhaltbare Anschauung, daß in allen derartigen V
bindungen der Sauerstoff in anorganischen Körpern imm
und immer wieder ein zweiwertiges Element sei, wen
schon für andersartig gebaute organische Körper, nicht mehr r
Erfolg bestritten werden kann, daß er auch ohne Frage als ein vie
wertiges Element aufzutreten vermag.

Die erste bemerkenswerte Ausnahme, jene bis dahin unbestritte
Anschauung zu modifizieren, machte, wie ich bereits im zweiten Kapi
S. 24 auseinandersetzte, Otto N. Witt, indem er den Kristallwass
gehalt der von ihm untersuchten Naphthalinsulfosäuren konst
tutionell durch die Annahme zu erklären suchte, daß in sein
Sulfosäure die Valenz der Sauerstoffatome zwischen der Zwe
und der Vierwertigkeit hin und her schwanke.

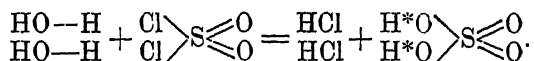
Das Unzulängliche einer solchen Anschauung liegt auf der Ha
und ist nur zu erklären durch das eifrige Bemühen des genannt
Forschers, auf irgend eine Weise endlich einmal über die inne
Verkettung des Kristallwassers im Molekül der Salze eine, und sei
auch nur unvollkommene Erklärung des seither Unerklä
baren zu finden.

Wie man sieht, konnte sich aber auch er nicht von der Vo
stellung losmachen, daß in den Oxysäuren diejenige Anzahl v
Hydroxylgruppen vorhanden sei, welche der Basizität der Säur
entspricht.

Wohl hat man bereits der allgemein gebräuchlichen Formel d
Schwefelsäure $\begin{matrix}H^*O\\H^*O\end{matrix}\!\!>\!S\!\!\begin{matrix}\nearrow O\\\searrow O\end{matrix}$ den Ausdruck $\begin{matrix}O & & & & H^*\\ & \searrow & & \nearrow & \\ O & = & S & = & O\\ & \nearrow & & \searrow & \\ {}^*H & & & & O\end{matrix}$ gegenüberg

stellt. In ihm würde das Schwefelatom zehnwertig sein, eine Annahme, die indessen durch ihr chemisches Verhalten und das periodische System nicht gestützt werden kann. In seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie sagt Alexander Smith, S. 305, über diese Dinge: „Viele Gründe sprechen für die erste Formel. Diese Auffassung steht auch in Uebereinstimmung mit anderen ähnlichen Fällen, und die Wertigkeit des Schwefels bleibt ungeändert. Die Annahme, daß der Wasserstoff, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, unmittelbar vom Schwefel gebunden wird, ist nicht wahrscheinlich. Der Schwefelwasserstoff H—S—H, dessen Wasserstoff unzweifelhaft an Schwefel gebunden ist, ist nur wenig in Ionen gespalten, während Schwefelsäure eine starke Säure ist." Auch die folgende Tatsache soll eine besondere Stütze der Oxyformel sein. Bekanntlich „vereinigt sich Chlor mit Schwefeldioxyd zu einer Verbindung, in der das Chlor jedenfalls (!) an Schwefel gebunden ist": $\overset{IV}{S}\lessgtr^{O}_{O} + Cl_2 = {}^{Cl}_{Cl}\rangle\overset{VI}{S}\lessgtr^{O}_{O}$.

Da das entstandene Sulfurylchlorid in Berührung (!) mit Wasser in Schwefelsäure und Wasser übergeht, so läßt sich diese Reaktion am einfachsten folgendermaßen darstellen:

$$\begin{matrix} HO-H \\ HO-H \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\rangle S \lessgtr \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} + \begin{matrix} H^*O \\ H^*O \end{matrix}\rangle S \lessgtr \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Der Chlorwasserstoff scheidet sich aus, und die beiden anderen Wasserstoffeinheiten, die im Wasser zweifellos an Sauerstoff gebunden sind, werden jedenfalls in dieser Bindung in das Schwefelsäuremolekül übergehen.

Dies Beispiel soll zeigen, wie die Kenntnis der chemischen Bildungsweisen und Eigenschaften eines Stoffes zur Aufstellung einer Strukturformel führt! Sie aber soll ledig und allein eine bildliche Darstellung der chemischen Beziehungen der Bestandteile untereinander und des chemischen Verhaltens des Moleküls sein.

Die Voraussetzungen für alle vorstehenden Erörterungen sind die: Unter den obwaltenden Umständen wechselt die Valenz des Schwefels. Er kann zwei-, vier- und sechswertig sein, während Wasserstoff und Chlor einwertig und Sauerstoff zweiwertig sind und bleiben.

Wie anders lautet indessen die Erklärung, wenn man die Bülowsche Voraussetzung von der Konstanz der Valenz metalloider Elemente, entsprechend ihrer Stellung im revidierten periodischen System (siehe Anhang), zugrunde legt und bei den folgenden Erörterungen die Thermonen außer acht läßt.

Voraussetzung: Sauerstoff und Schwefel sind immer und

unter allen Umständen sechswertig, Wasserstoff muß demgemäß ein dreiwertiges Element sein.

Dem monomolekularen, inaktiven Schwefelwasserstoff kommt demzufolge, wie schon voranstehend erwähnt worden ist, die Formel H≡S≡H und dem Wasser H≡O≡H zu, und ihnen entsprechend muß das tote Schwefeldioxyd als $S\begin{smallmatrix}\swarrow O\\ \|\\ \nwarrow O\end{smallmatrix}$ charakterisiert werden.

Durch Oxydation kommen wir zum SO_3 und von ihm durch Anlagerung von Wasser zu H_2SO_4.

Diese Umwandlungen sind, unter Zugrundelegung meiner Theorie, erkenntnistheoretisch auszudrücken durch die einfachen Formeln Fig. 189:

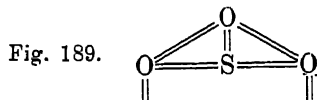
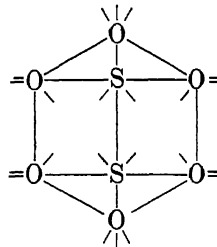
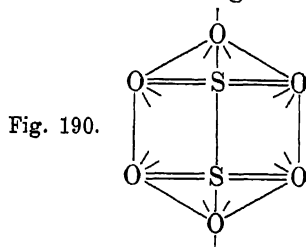
Fig. 189.

oder besser durch Fig. 190 u. 191

Fig. 190. Fig. 191.

bis zum lebendigen reaktionsfähigen Molekül Fig. 192

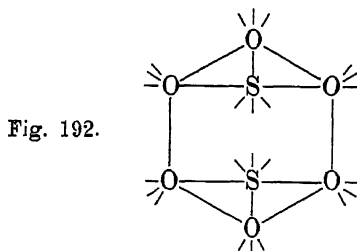
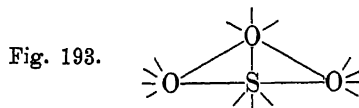



Fig. 192.

das endlich bei höherer Temperatur in die monomolekularen, stark mit Thermonen beladenen Spaltstücke Fig. 193:

Fig. 193.

zerfällt.

Der Uebergang von SO_2 und SO_3 ist auf diese Weise ohne Wechsel

der Valenz des Schwefels leicht erklärlich, eine Tatsache, welche unter der Herrschaft der heute gültigen Theorie von der Zweiwertigkeit des Sauerstoffes in den anorganischen Verbindungen ganz ausschließlich nur zu erklären ist, wenn man den vierwertigen Schwefel in den sechswertigen übergehen läßt, wofür der Beweis von den Vertretern des Valenzwechsels der Elemente noch immer nicht exakt erbracht worden ist.

Die Annahme ist eine unberechtigte und erbt sich fort und fort, weil sie auf bequeme und deshalb scheinbar überzeugende Weise die Endresultate erklärt.

Welche Konstitutionsformel müssen wir denn jetzt der Schwefelsäure zuerteilen, wenn ihr die Bedingungen der neuen Lehre zugrunde gelegt werden und der Gegensatz zwischen Halogenwasserstoff und Oxysäure, eine unerläßliche Notwendigkeit einheitlicher, monistischer Anschauung in der Welt chemischer Verbindung, fallen soll? Sie kann unter diesen Umständen nur durch die Formel Fig. 194

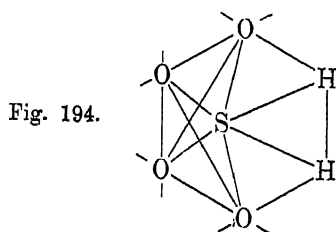
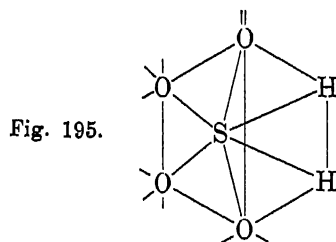
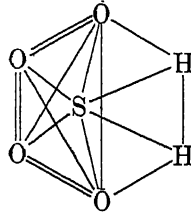



Fig. 194.

oder besser noch durch Fig. 195

Fig. 195.

charakterisiert werden, die uns in diesem Sinne ein exaktes Bild des Molekularbaues der H_2SO_4 gibt.

Das inaktive, starre, tote Molekül der Säure ist natürlich ein polymeres. Drücken wir es der Vereinfachung halber monomolekular aus, so ergibt sich das thermonenlose Bild Fig. 196, S. 108.

Fig. 196.

Es zeigt klar und deutlich die reaktionslose, starke innere Bindung der Atome.

Die Lockerung des Gefüges durch Absättigung mit Wärmequanten *oder* Aquanen zum „*lebendigen*“ Molekül schreitet fort im Sinne der Bilder Fig. 197, 198, 199, 200 u. 201:

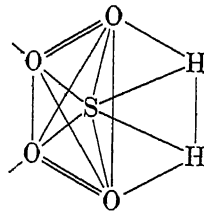
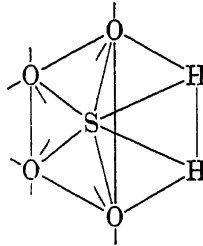



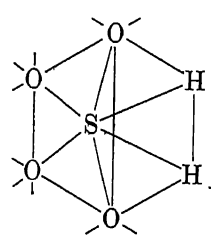
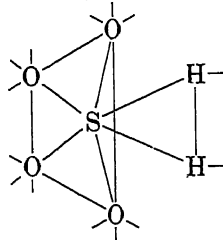
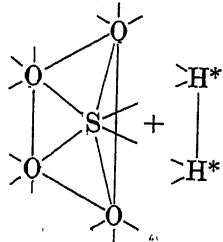
Fig. 197. Fig. 198. Fig. 199. Fig. 200.

Die letzte Phase, Fig. 201

Fig. 201.

zeigt uns schon den Zerfall der Schwefelsäure in die Ionen SO_4 und H_2, deren hier frei erscheinende Valenzen in wäßriger Lösung

natürlich durch Aquane abgesättigt sind, im Sinne der Konstitutionsformel Fig. 202:

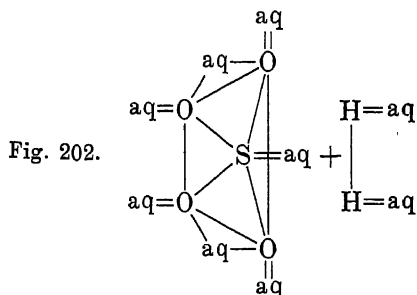



Fig. 202.

Flüssige Schwefelsäure ist zum mindesten dimolekular. Sie würde zu charakterisieren sein durch Fig. 203.

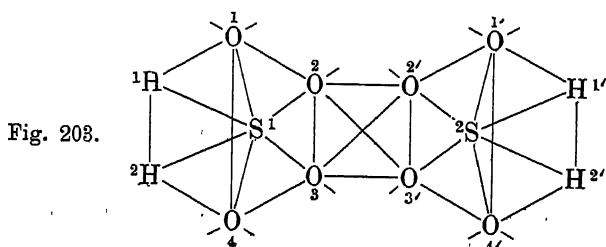
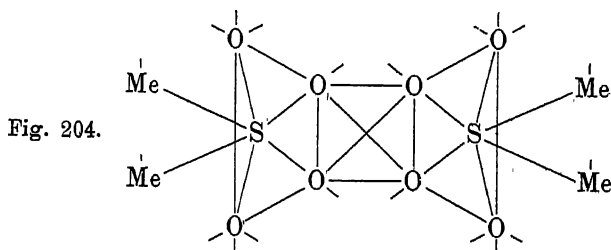
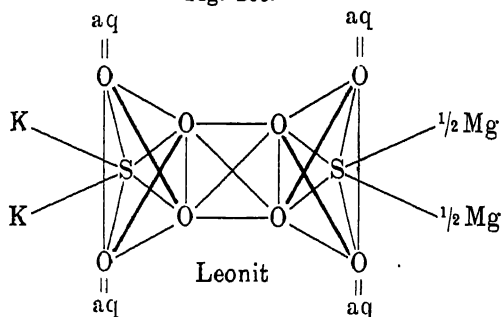
Fig. 203.

Von ihr leiten sich die festen Alkalisalze (Sulfate) ab, indem das einwertige Metall an die Stelle des dreiwertigen Wasserstoffes tritt. Dadurch wird an den Sauerstoffen $O^1 \cdot O^4 \cdot O'^1$ und O'^4 je eine Valenz frei. So kommen wir zur Grundformel der Sulfate (Fig. 204),

Fig. 204.

von der die wasserhaltigen — aquanierten — und auch die natürlich vorkommenden schwefelsauren Doppelsalze abstammen, wie Leonit: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4aq$; Astrakanit, Blödit, Simonit: $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4aq$; ferner: $BaMg(SO_4)_2 \cdot 4aq$; $CdSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot aq$ und $Na_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 4aq$.

Ihre Konstitutionsformel leitet sich ohne weiteres von Fig. 204

dadurch ab, daß sich acht Sauerstoffvalenzen zur inneren Konsolidierung des Moleküls gebunden oder aber mit Thermonen beladen haben, während die anderen noch übrigbleibenden mit vier Molekülen Aquan verkettet sind. An Stelle von zwei Me' sitzen K_2, Na_2 oder Ba, die beiden übrigbleibenden sind durch Magnesium oder Nickel ersetzt worden. Dem Leonit kommt also die Konstitutionsformel Fig. 205:

Fig. 205.

zu. Die Aquane hängen an den Sauerstoffen $O^1 : O^4 : O'^1 : O'^4$.

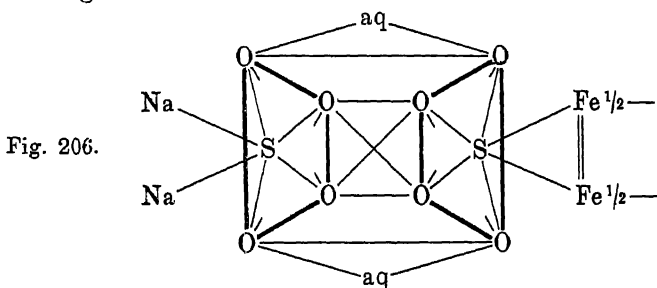
Den Doppelsalzen mit vier Molekülen „Kristallwasser" entsprechen selbstverständlich die gewöhnlichen Metallsulfate mit zwei Molekülen H_2O, deren Formel mit jener in Einklang zu bringen, also zu verdoppeln ist —: $[MgSO_4 \cdot 2H_2O]_2 = MgSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ und die sauren, sich vom allgemeinen Ausdruck: $Me'_2SO_4 \cdot H_2SO_4 . 4H_2O$ ableitenden Salze.

Ich nenne die noch nicht bestätigte Verbindung von Millon und Hannay[1]): $[MgSO_4 \cdot 2H_2O]_2$, vor allem aber Gips und Alabaster: $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]_2$, die, als natürliche Produkte in ungeheuren Massen vorkommend, uns den Beweis liefern, daß diese Aquanierungsform und ihr Molekularbau nach bestimmten Richtungen hin eine im „Schöpfungsgang" der Erde bevorzugte war und ist. Ihr Bau ist symmetrisch und denkbarst solide.

Ferner ist zu erwähnen $[MnSO_4 \cdot 2H_2O]_2$, das aus dem natürlich gefundenen Mallardit: $[MnSO_4 \cdot 7H_2O]_2$ sich abscheidet, wenn man dieses Salz für sich schmilzt, oder es durch Kochen mit absolutem Alkohol partiell entwässert (Lösungswärme 6,20 cal.). Ebenso entsteht $[ZnSO_4 \cdot 2H_2O]_2$. Außerdem sind bekannt: $[NiSO_4 \cdot 2H_2O]_2$ und endlich noch das Kupfersulfat mit zwei Molekülen Kristallwasser: $[CuSO_4 \cdot 2H_2O]_2$.

[1]) Journ. Chem. Soc. **32** [1877].

Enthalten Doppelsalze wie Kalium-zinkselenat: $[K_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 2\,H_2O]_2$, Natrium- oder Kalium-Cadmiumsulfat: $[K_2(Na_2)SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 2\,H_2O]_2$, Natrium-kupfersulfat: $[Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2\,H_2O]_2$, $[MgSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2\,H_2O]_2$, $[FeSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2\,H_2O]$ — nur zwei Moleküle „Wasser", so hat eine weitere innere Versteifung im Molekularbau oder Thermonenakkumulierung stattgefunden. Es werden der vorstehenden Aquanierungsform wiederum zwei Aquane entzogen, wodurch sich O^1 mit O'^1 und O^4 mit O'^4 vereinigen oder thermonisieren müssen, so daß z. B. $[Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2\,H_2O]$ im Sinne des Formelbildes Fig. 206

Fig. 206.

aufgebaut ist.

Ihm gleichen natürlich die einfachen Sulfate mit einem Molekül Wasser, dessen allgemeine Formel durch $[\overset{\prime}{Me}_2SO_4 \cdot H_2O]_2$ auszudrücken ist. Ich nenne $[Na_2SO_4 \cdot H_2O]_2$, dessen Existenz de Coppet 1879 allerdings bestritten hat; dann $(Li_2SO_4 \cdot H_2O)_2$, und $[MgSO_4 . H_2O]_2$, das als „Kieserit" in den Salzlagern von Staßfurt und Hallstadt gefunden wird und künstlich beim Erhitzen von $MgSO_4 . 7\,H_2O$ auf 132° erhalten werden kann, also Wärmequanten an Stelle der Aquane trägt. Ferner $[MnSO_4 \cdot H_2O]$, als „Szmikit" vorkommend, $[ZnSO_4 \cdot H_2O]$, welches zurückbleibt, wenn man Zinksulfat plus 7 „Wasser" an der Luft bei 100° oder im Vakuum über Schwefelsäure bei 20° trocknet; $[CdSO_4 \cdot H_2O]_2$, das nach Kühn und Hauer sich bildet beim Eindampfen einer Lösung von Kadmiumsulfat mit überschüssiger Säure oder durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der siedend gesättigten Lösung von $CdSO_4$; $[NiSO_4 \cdot H_2O]_2$ und $[CoSO_4 \cdot H_2O]_2$, die sich aus den entsprechenden Vitriolen mit Leichtigkeit darstellen lassen, und endlich das bekannte $[CuSO_4 \cdot H_2O]_2$.

Die letzte und weitestgehende Anhydridbildung führt uns zu den wasserfreien Doppelsalzen und wasserfreien Sulfaten, die meist reich mit Thermonen beladen sind und dementsprechend in der

überwiegenden Zahl der Fälle durch Wärmemassenwirkung aus den wasserhaltigen Salzen entstehen.

Sie leiten sich ab von Fig. 207,

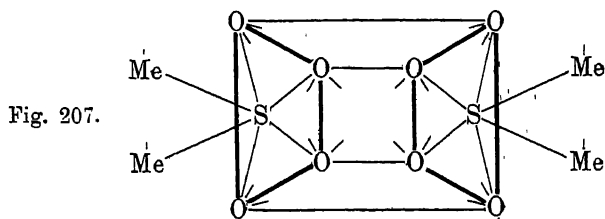



Fig. 207.

die sich von der vorhergehenden Fig. 206, S. 111 durch den völligen Mangel an Aquanen und in dieser „aktiven, lebendigen Form" durch den Reichtum an Thermonen unterscheidet. Dabei ist anzunehmen, daß sich die letzten, sechsten Valenzen von $O^1 \cdot O^4 \cdot O'^1 \cdot O'^4$ untereinander in symmetrischer Form ausgeglichen haben. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß unter den obwaltenden Umständen O^1 mit O'^4 und O^4 mit O'^1 in Relation — durch Thermonen oder thermonisierte Valenzen — getreten sind (Oktaederform).

In diese Klasse von Verbindungen gehören: K_2SO_4; Rb_2SO_4; Cs_2SO_4; Li_2SO_4, welches schon etwas hygroskopisch zu sein scheint, $[Na_2SO_4]_2$, aus dem Dekahydrat durch Entwässern entstehend, $[BaSO_4]_2$ „Schwerspat", seiner Unlöslichkeit wegen keine Thermonen enthaltend und aufnehmend (?), $[SrSO_4]_2$: Coelestin, $[CaSO_4]_2$, aus den höheren Hydraten durch Hitzewirkung zu erhalten.

Ebenso oder ähnlich bilden sich auch: $CdSO_4$; $NiSO_4$; $CoSO_4$; Ag_2SO_4 und $HgSO_4$.

Ihnen schließen sich an die wasserfreien Doppelsalze: $K_2Mg(SO_4)_2$; $Rb_2Mg(SO_4)_2$; $Na_2Mg(SO_4)_2$; $K_2SO_4 \cdot CdSO_4$ und $K_2SO_4 \cdot CoSO_4$.

Ferner gehören hierher die primären oder sauren Salze, in denen von den vier Wasserstoffatomen des Doppelmoleküls der verkuppelten Schwefelsäure nur zwei durch Metall ersetzt worden sind, wie z. B.: $[KHSO_4]_2 = [K_2SO_4 \cdot H_2SO_4]$, $Sr(HSO_4)_2$ usw.

Das wasserfreie $CuSO_4$ scheint eine besondere Stellung einzunehmen und wird weiter unten besprochen.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher sich von dem „Dihydrat der Schwefelsäure": $[H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O]_2$ die wasserärmeren Salze und Doppelsalze ihrem inneren Bau nach ableiten, gelingt die Konstruktion derjenigen Verbindungen mit noch mehr „Kristallwasser".

Grundlegend sind nach dieser Richtung hin natürlich vorkom-

mende Doppelsalze wie Schönit oder Pikromerit: $[K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot$ $\cdot 6 H_2O]$, der sich aus Meerwasser sowie aus Salzsolen beim Eindampfen abscheidet und noch auf andere Weise bei der Verarbeitung von Staßfurter Salzen gewonnen wird.

Er bildet sich aus dem Grundschema Fig. 207, S. 112 dadurch,

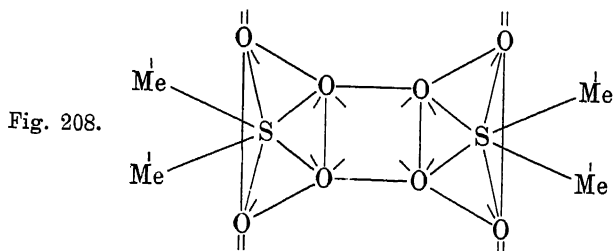
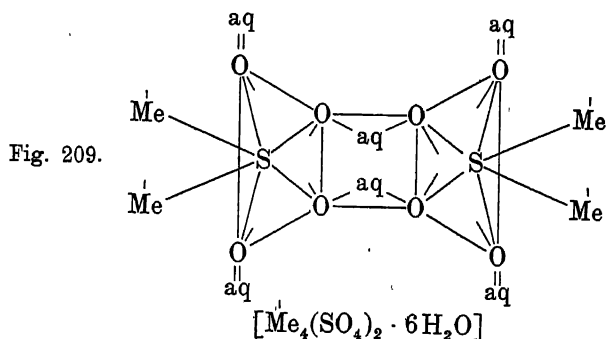



Fig. 208.

daß die realen oder thermonalen Bindungen zwischen O^2—O'^3 und O^3—O'^2 durch die Einwirkung überschüssig vorhandener Aquanmoleküle aufgehoben und durch sie ersetzt worden sind im Sinne der Formel Fig. 209.

Fig. 209.

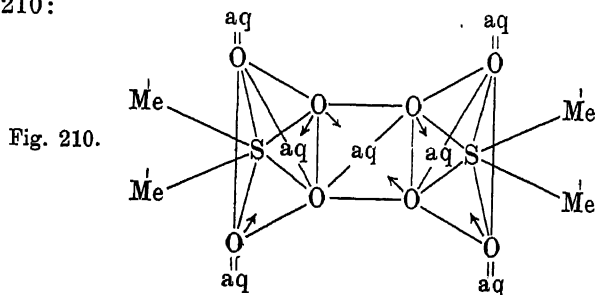
$[\overset{I}{Me}_4(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O]$

Sowie der innere Aufbau stabil symmetrisch bleiben soll, sind andere Konstruktionen ausgeschlossen.

Dem „Schönit" gleich zusammengesetzt sind die folgenden bekannt gewordenen Doppelsalze: $[Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[K_2SO_4 \cdot$ $\cdot ZnSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[K_2SeO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[K_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[CsSO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[Li_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot$ $\cdot 6 H_2O]$; $[Rb_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O]$; $[(NH_4)_2SO_4 \cdot$ $\cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O)$; $[Rb_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O]$ und $[CsSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O]$ und die einfachen Sulfate mit drei Molekülen „Kristallwasser", deren Formel natürlich zu verdoppeln ist.

Beschrieben sind die des Mangans, des Kadmiums und des Kupfers u. a. m. Aus der immerhin geringen Anzahl der mit Sicher-

heit bekannten Salze dieser Ordnung geht hervor, daß gerade diese Aquanierungsphase eine gewisse zwangsläufige ist, die mit Vorliebe durch andersartigen Bau ersetzt wird.

Vom rein theoretischen Standpunkte aus betrachtet, ist unter Zugrundelegung der Bülowschen Konstitutionsformel die Forderung nach Doppelsulfatsalzen mit sieben Molekülen Wasser oder der „einfachen" Sulfate mit nur einer Art von Metallatomen mit $3^1/_2$ Mol. Aquan als sehr unwahrscheinlich von der Hand zu weisen. Denn von den anderen Möglichkeiten, die nur zu völlig unsymmetrischer, baufälliger Konstruktion der Moleküle führen würden, bliebe nur die eine einzige zentrodemisymmetrische übrig, welche durch die Formel Fig. 210:

Fig. 210.

zu charakterisieren sein würde.

Solchem Aufbau stehen experimentelle Schwierigkeiten besonderer Art gegenüber, die wohl nur schwer zu überwinden sein werden; denn der geringste innere oder äußere Anstoß müßte genügen, um das ganze Gebäude zu erschüttern.

Tatsächlich ist denn auch, soweit ich die Literatur übersehe, nur ein einziges derartiges Salz, das $ZnSO_4 \cdot 3^1/_2$ Molekül Wasser von Anthon[1]) beschrieben aber nicht anerkannt worden; denn J. Thomsen[2]) nimmt an, daß es nur drei Moleküle Wasser enthält, und findet seine Lösungswärme (!) zu 5270 cal., während das Salz mit vier aq. nur noch + 3500 cal. gibt.

Dieselben Erörterungen gelten mut. mut. für die Doppelsalze mit 9 und mit 11 Molekülen „Kristallwasser" und die entsprechenden einfachen „monomolekularen" Sulfate mit $2^1/_2$, $1^1/_2$, $^1/_2$, $4^1/_2$ und $5^1/_2$ Aquanen.

Wir kennen $[CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O]_2$. Es entsteht auf künstlichem Wege durch 18-stündiges Erwärmen von $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]_2$ mit

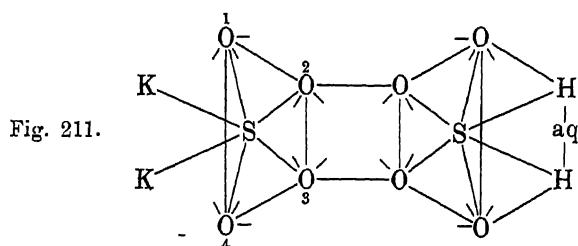
[1]) Journ. pr. Chem. **10**, 52.

[2]) Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart 1906.

$HNO_3 : D 1{,}4$[1]). Dieser Körper verwandelt sich, der Bülowschen Theorie vollkommen entsprechend, schon beim Liegenlassen in kaltem Wasser in das symmetrisch gebaute $(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O)_2$ um.

Weiterhin verweise ich auf den Löweit: $[Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O]$, der sich aus denselben theoretischen Gründen mit Leichtigkeit in Astrakanit: $[Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O]$ verwandelt, auf das Doppelsalz $(K_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 1\frac{1}{2}\,H_2O)$, das natürlich das doppelte Molekulargewicht hat und für sich behandelt werden sollte, auf $[MgSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2\frac{1}{2}\,H_2O]$, dessen Wassergehalt mit Recht angezweifelt wird, und auf das nur einmal von Etard[2]) beobachtete $(MnSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot H_2O)$.

Etwas anderes ist es, wenn innerhalb des Moleküles das Gleichgewicht von vornherein gestört ist, wie z. B. in dem mit 1 und mit 11 Molekülen kristallisierenden Sulfat $K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, das an sich unsymmetrisch ist, und wo der ungerade Wassergehalt wohl nur zum Ausgleiche der Teilstücke des Moleküls im Sinne der Formel Fig. 211

Fig. 211.

dient.

Die Konstruktion einer Konstitutionsformel für die Doppelsalze mit acht Molekülen Wasser, den einfachen Sulfaten $(Me_2SO_4 \cdot \mathbf{4\,H_2O})$ entsprechend, ist eindeutig, da im Lockerungsvorgang durch Aquanmassenwirkung natürlich zunächst diejenigen O—O-Bindungen sich aufspalten oder diejenigen Wärmequanten durch das zweiwertige, monomolekulare $=O\begin{smallmatrix}H\\|\\H\end{smallmatrix}$-Molekül ersetzt werden, welche diagonal gebunden sind. Es kann sich deswegen in zweiter Linie nur um die Aufspaltung der Verkuppelungen zwischen O: 2—3′ und 2′—3, welche die beiden SO_4-Reste verbinden, in allererster Linie aber um die Bindungen zwischen 1—3, 2—4, 1′—3′ und 2′—4′ handeln. Die letzte Annahme ist von vornherein zu bevorzugen, weil nur sie die volle Symmetrie zur Folge haben muß.

[1]) van't Hoff und Armstrong, Ber. der Berl. Akad. 1900.

[2]) Compt. rend. 87, 604 [1878].

In diese Verbindungskategorie gehören die einfachen Doppelsalze, so ($MgSO_4 \cdot 4H_2O$), das sich nach van't Hoff, Meyerhofer und Smith [1]) aus dem Pentahydrat bildet. Die Umwandlungstemperatur beträgt 77,5 ^{0}. Dann ist zu nennen das $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$, welches in großen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen sich als unterste der drei Schichten findet, die im Sommer den ausgetrockneten Boden der Provinz Toledo in Spanien bedecken [2]).

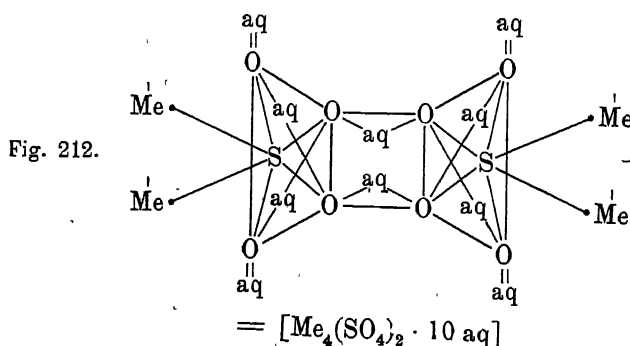
Ferner sind hier einzureihen, allerdings in anderer Unterordnung, das saure Zinksulfat: $ZnSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, das zufällig von W. v. Kobell erhalten wurde [3]), und die gleichfalls nur einmal gewonnenen $(NiSO_4 \cdot 4aq)_2$ und $(CoSO_4 \cdot 4aq)_2$.

Zu bemerken ist, daß $CuSO_4$, welches mit 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9 und 44 Molekülen Wasser kristallisiert, wie es scheint, sich nicht mit 4 zu verbinden vermag. Diese Eigentümlichkeit muß in seiner Konstitution eine Erklärung finden.

Von den Doppelmolekülen mit 9 Wasser überspringe ich die nicht bekannten $[\text{Sulfate}]_2$ mit 9 Molekülen Wasser, eine Tatsache, die wiederum in voller Uebereinstimmung mit meiner Theorie steht, und wende mich zu den entsprechenden Salzen mit 10 Aquanen.

Ihr Bau schließt sich eng an denjenigen der Verbindungen der allgemeinen Formel: $Me_4(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ an. Man sieht auf den ersten Blick, daß der Eintritt weiterer Aquane nur erfolgen kann —, unter voller Wahrung des symmetrischen Aufbaues — wenn sie sich zwischen die beiden Teile des Doppelmoleküls einschieben, d. h. wenn die Valenzthermonen zwischen O^3—O'^4 und O^4—O'^3 in Anspruch genommen werden, im Sinne des Ausdruckes der Fig. 212.

Fig. 212.

$= [Me_4(SO_4)_2 \cdot 10\,aq]$

[1]) Ber. der Berl. Akad. 1901, S. 1036.
[2]) Manos y Luna, I. B. 893 [1854].
[3]) Journ. pr. Chem. 28, 492.

Mit dieser Phase der Aquanierung beginnt die Einleitung zur Aufspaltung des Doppelmoleküles in seine beiden Teilstücke. Das wird auch der Grund sein, weshalb des „Pentahydrat des Magnesiumsulfates“ $(MgSO_4 \cdot 5H_2O)_2$ nach van't Hoff, Meyerhofer und Smith[1]) eine instabile Verbindung ist. Der Umwandlungspunkt von Hexa- in Pentahydrat liegt oberhalb 77,5 °.

Wohl charakterisiert sind ferner das gut kristallisierende, nach allen Richtungen hin untersuchte $(MnSO_4 \cdot 5H_2O)_2$ und das weniger ausführlich bearbeitete $(ZnSO_4 \cdot 5H_2O)$, dessen Lösungswärme nach J. Thomsen + 1300 cal. beträgt. $(CoSO_4 \cdot 5H_2O)_2$ ist nur ganz nebenbei erwähnt, seine Existenz also unsicher. Wirkliche Doppelsalze mit 10 Molekülen Wasser scheinen ganz zu fehlen.

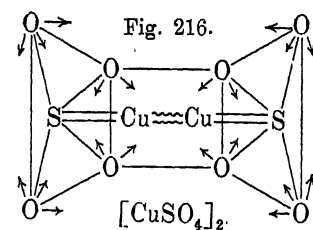
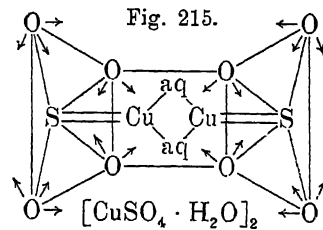
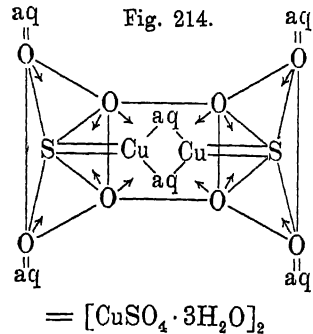
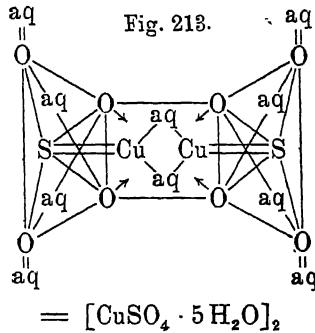
Von hervorragendem, neuem erkenntnistheoretischem Interesse ist der in diese Gruppe gehörende Kupfervitriol $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)_2$ wegen seines besonderen Verhaltens beim Entwässern. Er gehört zu den bestuntersuchten Salzen der anorganischen Chemie. Seine bei weitem auffallendste Erscheinung ist die, daß das entwässerte Sulfat rein weiß ist, während die wasserhaltigen bis zum reinsten Blau gefärbt sind. Aus den Dissoziationsspannungen ergibt sich, daß eigentlich nur drei Hydrate mit 1, 3 und 5 Molekülen Wasser auf 1 Molekül $CuSO_4$ existieren, von denen das letzte, das normalste, der Kupfervitriol ist.

Diese Verhältnisse finden ihre Erklärung in der Annahme, daß die Elemente der VIII. Gruppe des revidierten periodischen Systemes[2]), welche nach Bülow insgesamt vierwertig sind und zur Bildung mehrfach gebundener Doppelmoleküle neigen, zwischen sich Aquane einzuschieben vermögen, die den Salzen die Farbe der Hydroxyde — falls solche existieren — zu verleihen imstande sind. Werden sie zwangsweise durch Thermonen ersetzt, indem man andauernd Massen von Wärmequanten auf das betreffende Salz einwirken läßt, so verlieren sie, wenn das letzte, besonders gebundene Aquan, durch sie vertrieben worden ist, ihre Farbe. Sie kommt wieder durch den rückläufigen Prozeß zum Vorschein, wobei natürlich die latent gebundenen Thermonen als meßbare Kalorien sich abspalten und zum Vorschein kommen müssen.

---

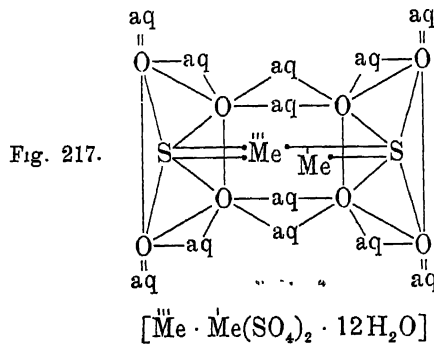
[1]) Ber. der Berl. Akad. 1898.

[2]) In die VIII. Gruppe des periodischen Systemes sind sinngemäß zu verschieben, aus der ersten Reihe: Cu, Ag, Au; aus der zweiten: Hg; aus der vierten: Pb; aus der fünften Bi; aus der sechsten Cr und aus der siebenten Mn. Ueber diese Dinge soll in besonderer Arbeit berichtet werden. (S. Anhang: Periodische Systeme.)

Diese Vorgänge kommen durch die folgenden Konstitutionsforn Fig. 213—216:

zum präzisen Ausdruck. Man kann den Fall verallgemeinern und sage Sind wasserhaltige Sulfate der „Elemente“ der durchweg vie wertigen VIII. Gruppe des periodischen Systems gefärbt, ist der Grund in einem analogen Aufbau zu suchen, unter d Voraussetzung, daß auch ihre Hydroxyde gefärbt sind.

In die nächste Klasse der Metallsulfate der allgemeinen Form $[\overset{\prime}{Me}_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O]$ fällt, außer den gewöhnlichen schwefelsaur Salzen: $[\overset{\prime}{Me}_2SO_4 \cdot 6 H_2O]_2$, die große Gruppe der Alaune.

Die Zusammensetzung dieser entspricht dem Schema (Fig. 21

$[\overset{\prime\prime\prime}{Me} \cdot \overset{\prime}{Me}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O]$

aus dem sich ohne Schwierigkeit das erstgenannte ableitet.

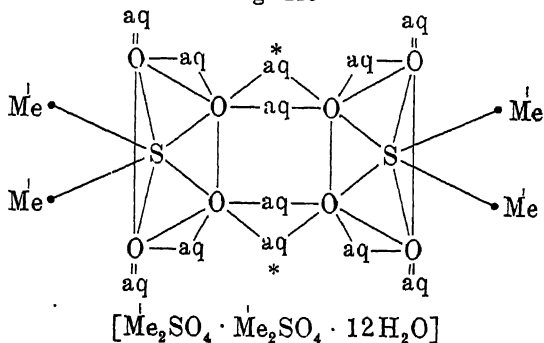
Ihr innerer Bau ist, wie ein Blick auf die Bülowsche Konstitutionsformel ergibt, der theoretisch vollendetst symmetrisch aquanierte. Das kommt rein äußerlich durch den regulären Oktaederbau der Kristalle, zwei mit der Grundfläche aufeinanderliegende Pyramiden, zum Ausdruck, der allen Alaunen eigen ist.

Mit jedem weiteren eingelagerten Wassermolekül nimmt die Trennung der beiden Bestandteile des Doppelsalzes zu, so daß, wenn sich diese Peraquanierung durchführen ließe, sich diese „überwässerten" Bestandteile würden fassen lassen müssen. Das gelingt unter den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen bei den „Alaunen" indessen nicht.

Von den bekanntesten und genauest untersuchten Doppelsalzen der allgemeinen Formel $[\overset{\prime}{M} \cdot \overset{\prime\prime\prime}{Me}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O]$ nenne ich: $[(K_1Rb_1Cs_1Na) \cdot \cdot \overset{\prime\prime\prime}{Al}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$; $[(K_1Rb_1Cs_1Na_1)\overset{\prime\prime\prime}{Cr}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$; $[\{(NH_4)_1K_1Rb\} \cdot \cdot \overset{\prime\prime\prime}{Mn}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O]$ usw.: ($\overset{\prime\prime\prime}{Ne}$-, $\overset{\prime\prime\prime}{Co}$-).

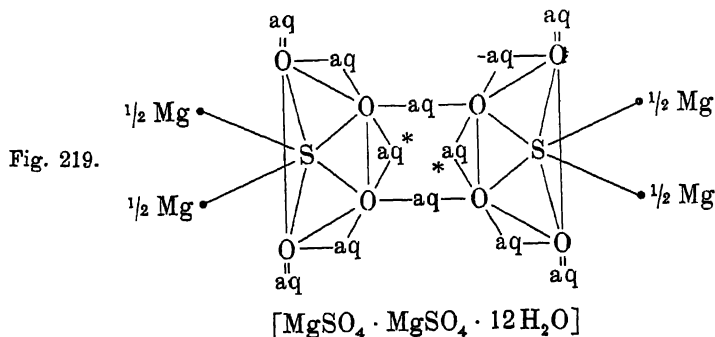
Diesen Doppelsalzen reihen sich an die gewöhnlichen Sulfate: $[\overset{\prime}{Me}_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O]$, die sich von jenen durch den inneren Bau und die äußere Form unterscheiden; denn sie sind nicht oktaedrisch und enthalten kein Metallatom mehr, welches gleichzeitig mit zwei zentrischen Schwefelatomen gebunden ist, der Fig. 218 gemäß.

Fig. 218.

$[\overset{\prime}{Me}_2SO_4 \cdot \overset{\prime}{Me}_2SO_4 \cdot 12H_2O]$

Hierher gehört: $[MgSO_4 \cdot 6H_2O]_2$, das in zwei Modifikationen zu kristallisieren vermag.

Auch dieser Tatsache wird die Bülowsche Theorie gerecht; denn außer der Fig. 218 hat noch volle Gleichberechtigung der Ausdruck (Fig. 219, S. 120):

Fig. 219.

$[MgSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 12 H_2O]$

Die Entscheidung darüber, welche Form der tetragonalen[1]), welche der monoklinen Verbindung[2]) zuzuteilen ist, muß ich den Kristallographen überlassen. Die letztere ist die stabile; die erste geht in die zweite über. Diese Tatsache scheint mir für die zweite (Fig. 219) zu sprechen, deren innere Konsolidierung die sicherere sein dürfte.

Diese Anschauung ist auch auf das Zinksulfat: $[ZnSO_4 \cdot 6 H_2O]_2$ zu übertragen, das ebenfalls tetragonal und monoklin kristallisiert. Auch hier ist die letzte Form die beständigere.

Genau so liegen die Verhältnisse beim $[NiSO_4 \cdot 6 H_2O]_2$: Die grüngefärbte, monokline Modifikation geht bei gewöhnlicher Temperatur in die blaue, quadratische, stabile (tetragonale) Form über. Umgekehrt scheint ausnahmsweise beim $[CoSO_4 \cdot 6 H_2O]_2$ das monoklin kristallisierende Salz das beständigere zu sein[3]).

Die Existenz eines in der Literatur nur einmal beschriebenen $[CuSO_4 \cdot 6 H_2O]_2$[4]) scheint mir zweifelhaft, weil dann ein unsymmetrisch aufgebauter, also wenig stabiler Körper vorliegen müßte.

Sucht man in der Literatur nach Doppelsalzen mit 14 Molekülen Wasser: $[Me_2 \cdot Me'_2(SO_4)_2 \cdot 14 H_2O]$, so finden wir sie nicht mehr, eine Tatsache, die in erfreulicher Uebereinstimmung mit der Theorie steht; denn eine so weit gehende Aquanierung muß die Zertrümmerung der Doppelmolekel in zwei für sich kristallisierende, monomolekulare Sulfate: $[Me'_2SO_4 \cdot 7 H_2O]$

---

1) Lecoc de Bois-Baudran, Ann. Chim. Phys. (4) **18**, 260 [1869].

2) Groth, Chem. Kryst. II, 422 [1908] usw.

3) Marignac, Mem. Soc. Phys. Génève XIV, 246 [1855]. Ueber Dimorphie: Wyrouboff, Bull. soc. franç. minéral. **12**, 366 [1889]; Bambigny u. Péchard, Compt. rend. **115**, 171 [1892]; Lescoeurs, Ann. Chim. Phys. (7) **4**, 213 [1895].

4) Lecoc de Bois-Baudran, Compt. rend. **66**, 497; J. B. **45** [1868].

zur Folge haben, deren relativer Unsymmetriebau nicht von der Hand zu weisen ist.

Die Aufspaltung der Doppelmolekel vollzieht sich im Sinne der allgemeinen Gleichung:

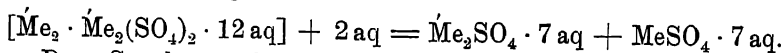
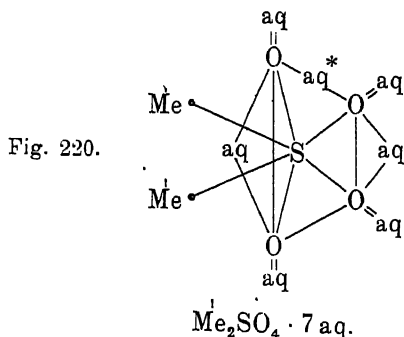
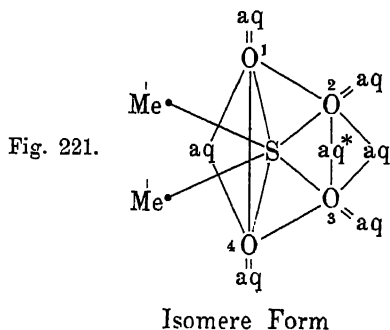
$$[\overset{\prime}{Me}_2 \cdot \overset{\prime}{Me}_2(SO_4)_2 \cdot 12\,aq] + 2\,aq = \overset{\prime}{Me}_2SO_4 \cdot 7\,aq + MeSO_4 \cdot 7\,aq.$$

Dem Spaltstück kommt die Konstitutionsformel Fig. 220 zu:

Fig. 220.

$\overset{I}{Me}_2SO_4 \cdot 7\,aq.$

Hier hat aber die Unsymmetrie einen ganz anderen Sinn als in allen vorhergehenden Fällen, denn nun beginnt die Eingliederung aller die Zahl **6** überschreitenden Aquane in den Molekularbau dadurch, daß sie sich zwischen die Sauerstoffatome des eigenen SO_4-Restes schieben. Diesen Vorgang will ich als „intramolekulare Aquanierung“ bezeichnen, im Gegensatz zu jener „extramolekularen Kristallwassereinlagerung“, die nach reiner Symmetrie strebt.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, ist der vorausgehenden Fig. 220 das gleichberechtigte, stellungs-isomere Schema (Fig. 221), als einzige zweite Möglichkeit, unter Berücksichtigung der scharf umrissenen Voraussetzungen, an die Seite zu stellen.

Fig. 221.

Isomere Form

Sie unterscheidet sich von jener dadurch, daß das siebente Aquan = aq (in den Figuren mit einem * bezeichnet) sich hier zwischen zwei Sauerstoffatome O^2—O^4 geschoben hat, an welchen schon vorher drei Aquane hafteten, während es im vorhergehenden Isomeriefalle zwischen O^1 und O^2 sitzt, an denen nur zwei Aquane hängen. Dieser rein theoretisch-aprioristisch konstruierten Forderung der Bülowschen Theorie entsprechen wiederum die Tatsachen; denn wir kennen vom $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ eine monokline und eine rhombische Form.

Die letzte ist die gewöhnliche, stabile Gestalt, in welcher Magnesiumsulfat aus wäßrigen Lösungen an der Luft unterhalb 25—30° kristallisiert. In der Natur findet man es in derben, durchscheinenden bis durchsichtigen, glasglänzenden, leicht spaltbaren Massen.

Die monokline Verbindung mit sieben Molekülen Wasser scheidet sich aus übersättigten Lösungen von $MgSO_4$ ab. Die Kristalle sind stets durchsichtig, solange sie sich unter der Mutterlauge befinden.

Ob auch beim Natriumsulfat mit sieben Molekülen Wasser zwei Modifikationen existieren, erscheint unsicher. Jedenfalls ist auffallend, daß die Messungen unentschieden lassen, ob die Kristalle tetragonal oder rhombisch sind [1]).

Das Manganosulfat $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ kommt natürlich als Mallardit vor und bildet kleine faserig-kristallinische Massen, die farblos, durchsichtig, doppeltbrechend und wahrscheinlich monoklin sind, während das künstlich gewonnene Salz ebenfalls in durchsichtigen, aber sehr blaßroten Kristallen von der Form des Eisenvitriols erscheint.

Von ihm, dem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ist zu bemerken, daß er für gewöhnlich grüne monokline, aber auch Mischkristalle bildet, die mit den rhombischen Vitriolen ($MgSO_4$ und $ZnSO_4$) isomorph sind.

Eingehend untersucht ist auch der Zinkvitriol: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, der mit dem Bittersalz isomorph, d. h. rhombisch-bisphenoidisch ist, mit anderen Vitriolen indessen nicht selten in anderen Formen kristallisiert.

Der Körper verliert, ähnlich wie sonstige Vitriole, beim längeren Erhitzen auf 100° sechs Moleküle Wasser, wie sich jetzt unschwer erkennen läßt: die extramolekular gebundenen Aquane, während das intramolekular gekettete, zum engeren Molekularverband gehörende erst beim gelinden Glühen entweicht. Auch Eisensulfat wird erst

[1]) Faraday, Quarter. J. of Sc. **19**, 152; Pogg. **6**, 82; Marignac, Ann. Min. (5) **12**, 43; J. B. 138 [1857].

bei 300° wasserfrei. Diese Tatsachen allein weisen mit Notwendigkeit auf die andersartige chemische Bindung des einen, letzten Aquanes hin.

Keine seitherige Hypothese fand für dieses Verhalten eine auch nur halbwegs ausreichende Erklärung, während sie durch die Bülowsche Theorie zur Zwangsforderung wird.

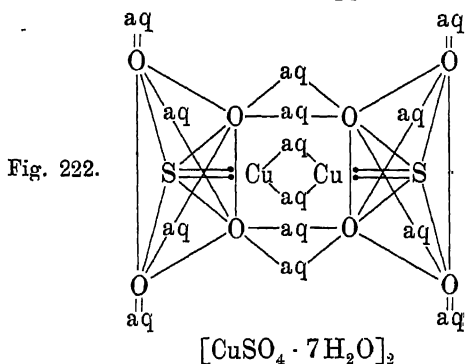
Daß die Haftfestigkeit des „Kristallwassers" bei den verschiedenen „Vitriolen" eine verschiedene ist, ist vollkommen selbstverständlich. So z. B. verhält sich das Kadmiumsulfat plus sieben Wasser an sich recht abweichend vom $ZnSO_4$. Indessen bedarf es auch bei ihm zur Entfernung des letzten Moleküls Kristallwasser einer stark erhöhten Temperatur.

Ebenfalls dimorph ist $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Nickelvitriol findet sich natürlich als „Morenosit". Er kristallisiert aus reinem Wasser bei 15—20° in stabiler, rhombischer Form. Die monokline Modifikation ist unbeständig, „labil". Es verliert bei 100° drei Moleküle Wasser[1]), bei 103,3° sechs und erst bei 279,4° das letzte.

Ueber die Dimorphie des $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ verweise ich auf die Arbeit von Arzruni (Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung 1898, S. 45). Das letzte Molekül Wasser verliert dieses Salz erst beim Glühen! Es ist also wiederum besonders stark gebundenes Konstitutionswasser, wie wir das überhaupt bei den Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systemes finden (vgl. Kupfersulfat).

Den natürlich als „Boothit" in Kalifornien vorkommenden [$CuSO_4 \cdot 7H_2O$] erhält man künstlich aus übersättigten Lösungen. Im Einklang mit seiner Vitriolformel Fig. 213, S. 118 muß ihm die Konstitutionsformel Fig. 222 zukommen (VIII. Gruppe des periodischen Systemes).

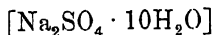
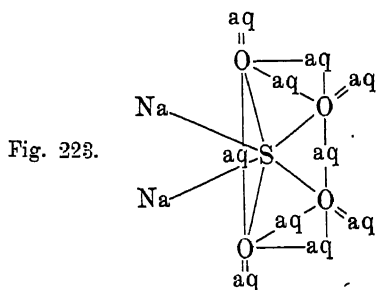
Fig. 222.

$[CuSO_4 \cdot 7H_2O]_2$

[1]) v. Hauer, Ber. der Wiener Akad. **39**, 305 [1860].

Zum Schlusse der Erörterungen über die Sulfate der allgemeinen Formel $[Me_2SO_4 \cdot a H_2O]_2$ und der ihr entsprechenden Doppelsalze will ich mich zu der normalen, wasserreichsten Verbindung, dem gewöhnlichen Natriumsulfat mit zehn Molekülen Wasser wenden. Das Salz bildet sehr große, durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems. Die Kristalle verwittern aber vollständig an der Luft: Diese besondere Eigenschaft des Natriumsulfates ist auf die Einwertigkeit der gebundenen Metallatome und die Stärke der ihnen entsprechenden Basen (K, Cs, Rb, Ba, Sr, Ca) zurückzuführen. Sie befördern die Entaquanierung, während die Metalle der eigentlichen „Vitriole" das letzte Aquan umfassend binden.

Ich erteile ihm unter diesen Voraussetzungen, welche den Besonderheiten der genannten Sulfate Rechnung tragen, die Konstitutionsformel Fig. 223.

Fig. 223.

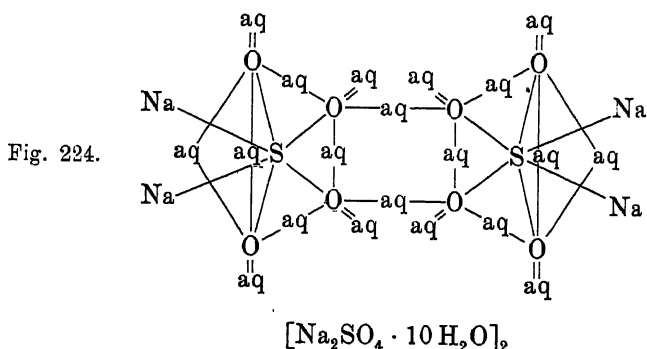
$[Na_2SO_4 \cdot 10H_2O]$

In ihr sind die gesamten, nicht direkt mit dem Zentralatom S gebundenen Valenzen des Sauerstoffes miteinander nur durch die Vermittlung zwischengeschobener Aquane $\leftrightarrows O\lessgtr^{H}_{H}$ gebunden und seine restierenden Wertigkeiten durch die gleichen H_2O-Moleküle abgesättigt.

Wir sind theoretisch am Ende der normalen Aquanierung der Sulfate angelangt. Eine Stellungsisomerie ist nicht mehr möglich; denn ob die äußerlich angegliederten —aq— zwischen O^1—O^2 und O^3—O^4 stehen oder zwischen O^2—O^3 und O^4—O^1 gesetzt werden, ist ja für den inneren Bau völlig gleichgültig. Dementsprechend kann Natriumsulfat nur in einer einzigen Form kristallisieren, eine Forderung, die der Tatsache entspricht.

Auffallend bleibt allerdings — wie schon besprochen — im

Gegensatz zu dem Verhalten der anderen Sulfate die Erscheinung, daß $[Na_2SO_4 \cdot 10\,aq]$ schon beim Liegenlassen an der Luft völlig verwittert. Aus diesem Grunde wäre noch die Konstitutionsformel Fig. 224

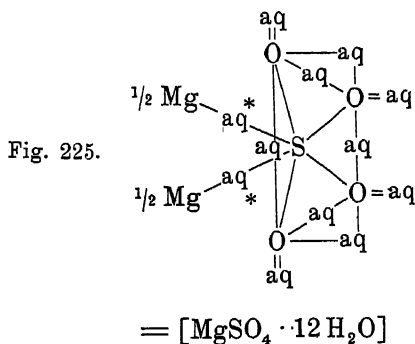
Fig. 224.

$$[Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O]_2$$

in Betracht zu ziehen, die diese besondere Erscheinung vielleicht besser als die vorhergehende zu erklären vermag.

Wenn wir endlich das noch „kristallwasserreichere" $[MgSO_4 \cdot 12\,H_2O]$ kennen, das aus der Lösung bei 0° herauskristallisiert, so haften die zwei letzten Aquane in *diesem* Falle in „vitrioloider" Bindung: sie können im monomolekularen Molekül ihren Platz nur *zwischen den Metallatomen und dem Schwefel finden, leiten also die in wäßriger Lösung noch weitergehende Ionisierung des Salzes ein.*

Der nur *unter* 0° existierende Körper müßte ein dankbares Objekt für eingehende physikalisch-chemische Untersuchungen sein. Seine Konstitutionsformel wird durch Fig. 225 zum Ausdruck gebracht.

Fig. 225.

$$= [MgSO_4 \cdot 12\,H_2O]$$

Wir kommen jetzt zu Polysalzen, in denen mehr als zwei SO_4-Molreste vorhanden sind. Ich kann aus der Fülle dieser Verbindungen, um an diesem Ort nicht zu weit zu greifen, nur einzelnes

Typisches herausnehmen, da es dann nicht schwer halten wird, nicht Erwähntes auf Grund der gegebenen Formelbilder zu konstruieren.

Ich wende mich zunächt zu dem sauren Kaliumsulfat von der Zusammensetzung: $2\,K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, welches wasserfrei kristallisiert und — in scharfem Gegensatz zu den voranstehend besprochenen Salzen — drei SO_4-Reste enthält (Fig. 226).

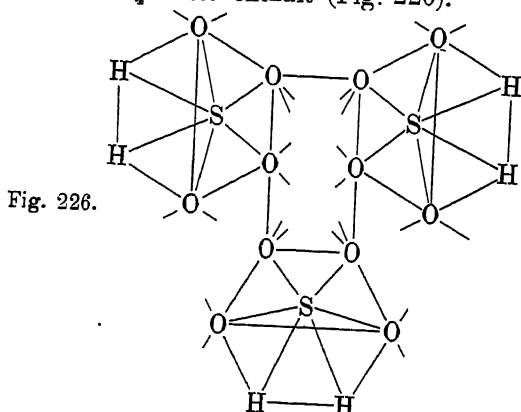



Fig. 226.

Dementsprechend leitet es sich ab von einer trimolekularen Schwefelsäure, der die Grundformel Fig. 226 zukommt. In ihr hat jedes der „äußeren Sauerstoffatome" der sechsgliedrigen" „vic. Hydro-oxygenolringe" noch zwei mit Wärmestoff — Thermonen — abgesättigte Valenzen. Da aber der ganze Molekularbau um einen zentralen „Oxygenolring" von sechs Sauerstoffatomen gelagert ist, so gibt man der diese Gruppe charakterisierenden trimolekularen Säure: $H_6(SO_3)_3$ am besten die rein symmetrische, erkenntnistheoretische Grundform der Fig. 227.

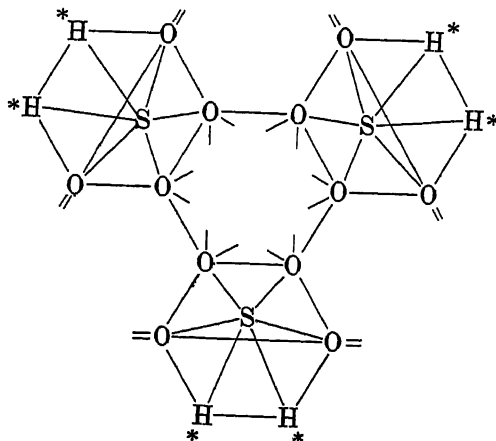
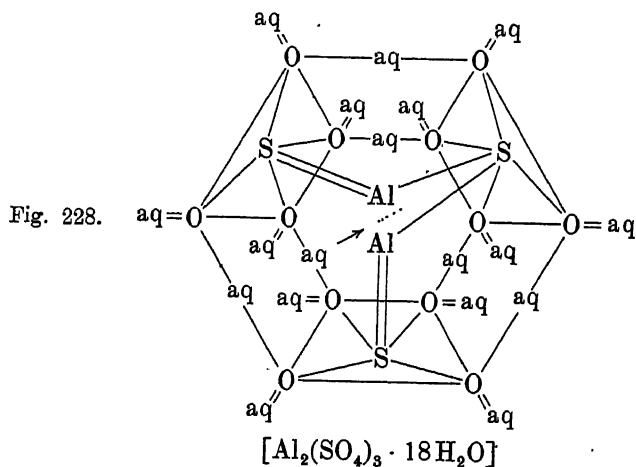



Fig. 227.

Von ihr leiten sich ohne Schwierigkeit die ganze Reihe der hierher gehörenden sauren und neutralen Salze mit und ohne „Kristallwasser“ ab, wie z. B. der natürlich und wasserfrei vorkommende „Langbeinit“ $[K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4]$; die Verbindungen $[Rb_2SO_4 \cdot 2MgSO_4]$ — wasserfrei und mit sechs Molekülen Aquan kristallisierend —, $[K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4]$, $[(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4]$, $[Rb_2SO_4 \cdot 2MnSO_4]$, $[K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12H_2O]$, $[2FeSO_4 \cdot CuSO_2 \cdot 12H_2O]$ und die Salze $[2NiSO_4 \cdot CuSO_4]$ und $[2CoSO_4 \cdot CuSO_4]$ mit verschiedenem Wassergehalt.

Besonders interessant vom theoretischen Standpunkt aus ist das mit 18 Molekülen Wasser kristallisierende Sulfat des dreiwertigen Aluminiums $[Al_2(SO_4)_3 . 18aq]$, und das entsprechende Salz des Chroms und des Kobalts.

In der vorstehenden Konstitutionsformel der „trimolekularen Schwefelsäure“ werden die sechs Wasserstoffatome durch zwei dreiwertige $\overset{'''}{Al}_2$ ersetzt. Dadurch werden sechs Valenzen von den vorher unter sich gebundenen trivalenten H-Atomen frei, die durch Aquane abgesättigt werden können. Wir bekommen dadurch das folgende völlig symmetrische Bild der Fig. 228,

Fig. 228. $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$

in welchem die 18 „Kristallwassermoleküle, ohne der Konstruktion auch nur den allergeringsten Zwang anzutun, als wesentliche Anteile des Molekularbaues untergebracht sind.

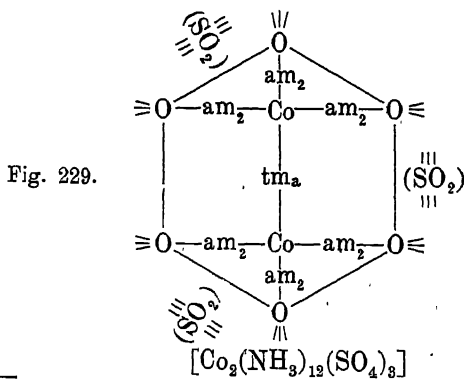
Damit ist man theoretisch am Ende der normalen „extramolekularen“ Aquanierung angelangt. Wenn trotzdem auf dem Alaunwerk Schwemsal noch das hyperaquanierte

Aluminiumsulfat mit 27 Molekülen Kristallwasser beobachtet und beschrieben worden ist (J. B. 1856, 876), so sind in ihm noch neun anormale Aquane vorhanden, die nur — zu je dritt — innerhalb des Zentralbaues von SO_4 liegen können, und zwar zwischen O^1—O^2, O^2—O^3 und O^3—O^4 oder zwischen O^1—O^2, O^3—O^4 und O^4—O^1. Da wir indessen, wie es scheint, nur eine einzige Kristallform kennen, Rhomboeder, die an der Luft neun Moleküle Wasser verlieren[1]), so ist eine von beiden die bevorzugte. — Die in der Literatur ganz gelegentlich beschriebenen Salze mit 10 und 16 aq scheinen mir dringend der Bestätigung bedürftig. Sie werden wohl, wenn überhaupt, durch 9 und 15 oder 12 und 15 aq ersetzt werden müssen. Das erstgenannte soll hygroskopisch sein und beim Liegenlassen an der Luft acht Moleküle Wasser aufnehmen, um in das normale Sulfat: $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O]$ überzugehen, während das mit „16 Wasser nicht hygroskopisch ist, sondern eher zur Verwitterung neigt". Beide Angaben sind wohl kaum in Einklang zu bringen.

Das in dünnen blauen Nadeln kristallisierende „Kobaltisulfat" unterscheidet sich vom Aluminiumsalz dadurch, daß die beiden Metallatome — als Angehörige der VIII. Gruppe des periodischen Systems — unter sich einfach gebunden sind und das sechswertige Kobaltimolekül $\equiv$[Co—Co]$\equiv$ oder $\equiv$[Co—(tm_a)—Co]$\equiv$ bilden. Dem soliden Aufbau entsprechend, zeigt das Salz keine besonderen Eigentümlichkeiten.

Für die „Kobaltiake" oder „Kobaltiamine" mit dem Schwefelsäurerest gelten dieselben Sätze, wie ich sie für die Abkömmlinge des Kobaltichlorids aufgestellt habe. Der diese Verhältnisse bestimmende sechsgliedrige „Zentrokobalti-6-oxygenolring" ist durch Fig. 229

Fig. 229.

$[Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3]$

[1]) Rammelsberg. Groth, Chem. Kryst. II, 466 [1908].

zum Ausdruck gebracht und mag anderswo in Analogie mit meiner Formelbildung der komplexen Salze Fig. 101, S. 70, $\overline{\overline{\overline{m}}}6 = am_2$ erörtert werden.

Besonderer Beachtung bedürfen indessen die verschiedenen bekannten Chromisulfate, deren normalstes, „das violette", die Zusammensetzung $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O]$ hat.

Seine zuerst bei niederer Temperatur blaue Lösung wird bei 65—70° grün, aber beim Stehen wieder blau. — Diese Tatsache deutet mit aller Sicherheit auf eine vorübergehende Aenderung des Molekularbaues und kann in erster Linie nur in wechselndem Wasser- und Thermonengehalt (Chromoisomerie in Bülowschem Sinne) seinen Grund finden.

Während die rein violettblauen Kristalle immer 18 aq enthalten, können sie, wie es scheint, noch zwei Moleküle Wasser verlieren, ohne daß die Farbe eine wesentlich andere sind. Verändert man aber die Entstehungsbedingungen, so gewinnt man grüne Chromisulfate, die nach den Literaturangaben 12, 11, 8 oder 6 Moleküle Wasser enthalten sollen.

Das kristallisierte grüne Sulfat unterscheidet sich vom normalen Salz durch die Fähigkeit, sich mit H_2SO_4 oder gewissen Sulfaten sehr leicht zu komplexen Verbindungen zu vereinigen, denen Weinland — nach Werners Theorie — den exakten, rein formalen Ausdruck: $\left[Cr_2 \cdot 16\,H_2O\right]\begin{bmatrix}(SO_4)_3\\ H_2SO_4\end{bmatrix}$ zuerteilt.

Wohl am eingehendsten untersucht sind „Colsons grüne Sulfate". Ich möchte sie für die reinsten Vertreter dieser Modifikation halten, da ihre Lösungen, im Gegensatz zu den Salzen anderer Bearbeiter, die grüne Farbe monatelang behalten.

Was nun aber dies Kapitel der Chromisulfate so besonders interessant macht, ist die Tatsache, daß in den frisch bereiteten Lösungen des „violetten Sulfates" sämtliche drei SO_4-Gruppen sich in ionisiertem Zustande befinden, denn sie sind alle ohne Schwierigkeit durch Bariumchlorid fällbar.

In der Reihe der grünen Salze aber lassen sich drei Typen unterscheiden: 1. ein Sulfat mit drei maskierten SO_4-Resten; 2. ein Sulfat mit zwei maskierten SO_4-Resten — der dritte reagiert mit Bariumsalzen; und 3. ein Sulfat mit einem maskierten, nicht fällbaren SO_4-Rest. Daß auch die grünen Salze „normale Sulfate" sind, wird durch die übereinstimmende Gefrierpunktserniedrigung bewiesen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen

Methode [1]) ergaben außerdem mit aller Sicherheit, „que la molécule initialement dissoute, est la double de la molécule finale. Celle-ci étant $Cr_2(SO_4)_3$, la première est $[Cr_2(SO_4)_3]_2$. Ce sel à l'état solide est en rapport avec la dissolution initiale; il est donc polymérisé, c'est un sel dichromique de formule $[Cr_4(SO_4)_6 \cdot 12\,H_2O]$".

Wenn ich mich zuerst zu dieser letztgenannten Tatsache wende, so findet sie durch die Bülowsche Theorie ihre zwanglose Erklärung. Das halbe Molekül mit sechs Aquanen besitzt die Konstitutionsformel Fig. 230,

Fig. 230.

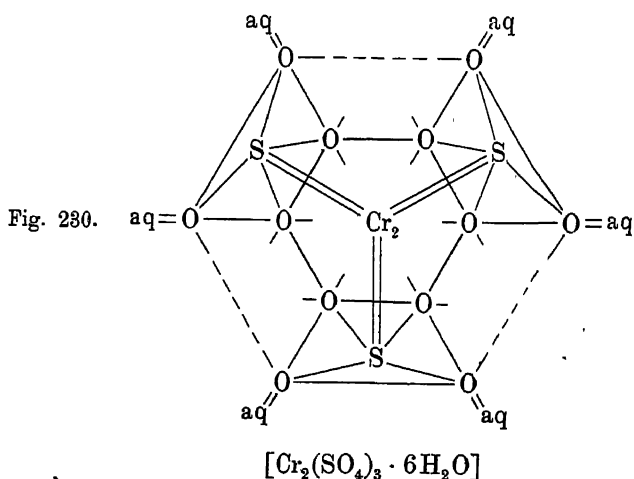
$[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O]$

der als gleichberechtigt an die Seite zu stellen ist Fig. 231.

Fig. 231.

$[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O]$

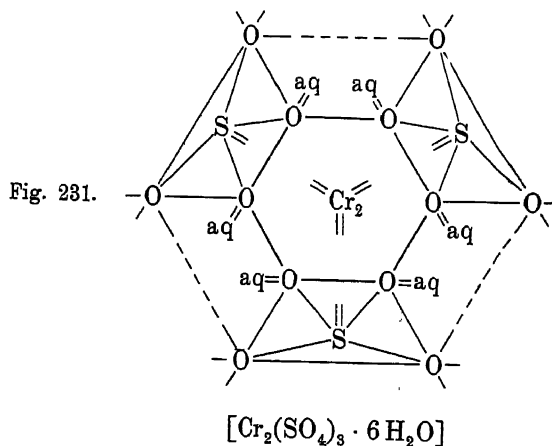
---

[1]) Colson, Ann. de Chim. et de Phys. **12**, 461, 8. Ser.

Fig. 231 unterscheidet sich von Fig. 230 dadurch, daß die gesamte Summe der nicht intra-, sondern extramolekular gebundenen Valenzen sich am „äußeren $(O^1—O^4)_3$-Sechseroxygenolring" befindet, während die sechs Aquane am „inneren, zentralen $(O^2—O^3)_3$-Ringe" hängen. Im Gegensatz dazu sind im Isomeriefalle (Fig. 230) die H_2O-Moleküle mit den $O^1—O^4$-Sauerstoffatomen des äußeren, peripheren Ringes verbunden, während die noch restierenden extramolekularen Valenzen am inneren haften.

Ich gebe von beiden Figuren der letzteren den Vorzug, weil sie einen solideren Bau des Doppelmoleküls: $[Cr_4(SO_3)_2 \cdot 12H_2O]$, dessen Existenz auf sicherer physikalisch-chemischer Grundlage ruht, gewährleistet; denn diese extramolekularen Valenzen des sechswertigen Sauerstoffes sind es, welche, je nach den kalorimetrischen Ergebnissen, entweder in direkter Bindung oder aber durch Vermittlung latent gebundener Wärmequanten (Thermonen) mit den entsprechenden Wertigkeiten eines zweiten, monomolekularen $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O]$ in Bindung stehen. So entsteht das in sich festgefügte Doppelmolekül obiger Zusammensetzung.

Löst man es in Wasser, so tritt der umgekehrte Vorgang ein. Die in verdünnter Lösung in Massen vorhandenen Aquane spalten den Thermonen ähnlich, aber in ihrer Endwirkung weit sicherer, milder und übersichtlicher, das Doppelmolekül in zwei einzelne Teile, die sich natürlich mit — bis an die Grenze der Möglichkeit gehenden — äquimolekularen Mengen von Aquanen beladen.

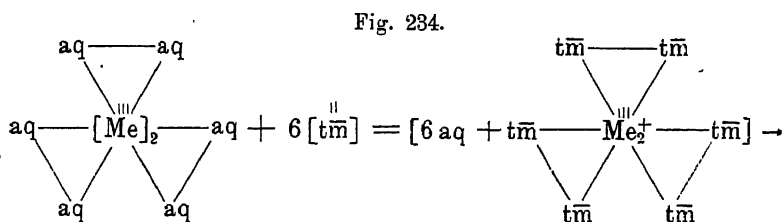
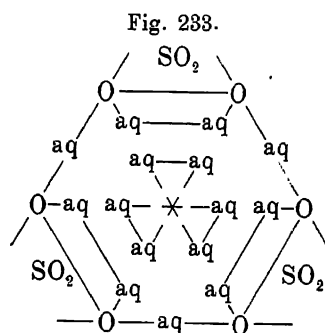
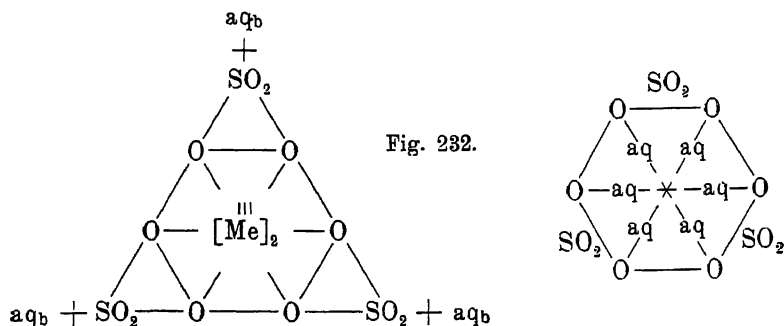
Selbstverständlich kommen alle Molekeln des Lösungsmittels, die sich mit der Grundsubstanz verbunden haben, bei den hier angewandten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung im Endresultat nicht zum Ausdruck.

Die totale „Ionisierung" — die elektrolytische Phase der Sulfate — ist in völlig analoger Weise zu erklären, wie das bereits bei den Erörterungen über den in Wasser gelösten Chlorwasserstoff geschehen ist. Es schieben sich langsam, aber sicher mehr und mehr Aquane zwischen Säurerest und Metall, bis die vollständige Trennung beider sich vollzogen hat, und ein elektrischer Strom die Spaltstücke dann transportieren kann, um sie an den Polenden, unter Wiederabspaltung der Aquane, mit Thermonen (Wärmestoff) zu beladen.

Dieser Vorgang wird durch die folgenden, in ihrer äußeren Gestalt vereinfachten Formelbilder Fig. 232—234, S. 132

Fig. 232.

Fig. 233.

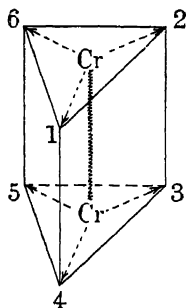
Fig. 234.

Grundstoff, Element

$[\overset{+}{E}t\overline{m}_a]$

versinnbildlicht.

Labiler Wärmestoff ist = [+ —], stabiler, latenter Wärmestoff = [+ oder —], d. h. thermonpositiv oder thermonnegativ.

Weiterhin erscheint es als eine theoretische Forderung, daß es nicht gleichgültig sein kann, wie die sechs Valenzen der zentralen Metallatome mit den 3 × 2 Wertigkeiten des Schwefels gebunden sind. Der Schwerpunkt der Frage liegt im Metallkern, den wir uns als gleichseitiges Prisma (Fig. 235, S. 133)

Fig. 235.

vorstellen wollen.

Wenn wir nun die berechtigte Annahme machen, daß die zwei „normalen, halogenen Bindungen" des Schwefels mit ihm die denkbar einfachsten seien, so sind das, wie man sofort sieht, diejenigen Valenzlinien, welche sich zu den Ecken der Kanten des dreiseitigen Prismas erstrecken, während ich als „anormale halogene Bindungen" diejenigen ansehen will, welche sich ergeben, wenn man den Schwefel der Säure mit den Endpunkten der Diagonalen der das Prisma begrenzenden drei Rechtecke verbindet.

Man kommt so zu den fünf möglichen Reihen:

1 · 4	**2 · 3**	**5 · 6**
1 · 4	**2 · 6**	**3 · 5**
2 · 6	**4 · 5**	*1 · 3*
1 · 4	*2 · 5*	*3 · 6*
1 · 3	*2 · 5*	*3 · 6*

(**fett:** normal; *kursiv:* anormal)

Sind nun die normal mit Chrom gebundenen Schwefelsäurereste durch Bariumchlorid fällbar, die anormal verkuppelten, „maskierten" nicht, so ergibt die Theorie, daß aus zweien der fünf möglichen Chromisulfate die gesamten SO_4-Reste, in einem dritten nur zwei, in einem vierten nur einer, und in einem fünften keiner fällbar sein muß. Das aber heißt mit anderen Worten: Während sich die normalen Bindungen zwischen Chrommetall und Schwefel beim Lösen der betreffenden Salze in Wasser sofort aquanieren und so die elektrolytische Dissoziation vorbereiten, ist die Aquanierung der „anormalen" $\overset{'''}{Me_4}{=}\overset{VI}{S}$-Bindungen eine Zeitreaktion.

Ich schreibe diese besonderen Eigentümlichkeiten der „Chromisulfate" den Bindungsverhältnissen des „Chromikernes" zu.

Der neuen Theorie entsprechen auch in diesen kompliziert liegenden Fällen die Tatsachen und bilden somit eine ihrer weiteren Stützen.

Zum Schluß dieser Abteilung greife ich aus den zahlreichen, sonst noch hergestellten Sulfaten den Fall heraus, daß sich vier verschiedene oder teilweis gleiche Moleküle zu einem einheitlichen „Vierfachsalz" vereinigt haben. Sie würden sich ableiten von der tetramolekularen Schwefelsäure (Fig. 236)

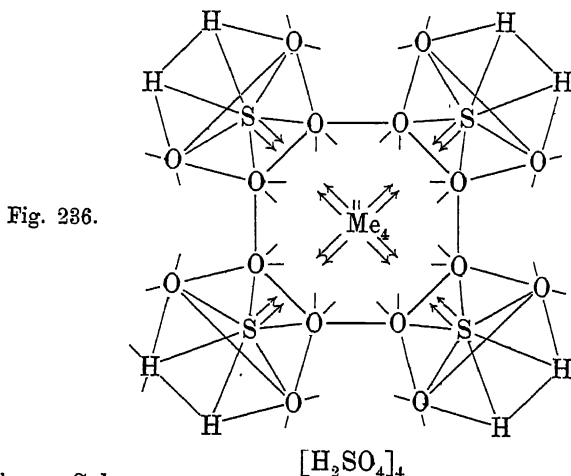



Fig. 236.

oder ihrem Salz.

Der zentrale, achtgliedrige Sauerstoffring[1]) wird, der noch immerhin recht gut ausgeglichenen Molekularspannung wegen, eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen. Bilden sich aus der Säure die Salze, der Fig. 237, S. 135 entsprechend, so ergibt sich mit Notwendigkeit ein normaler Aquangehalt von $12 H_2O$, so wie man die höchstwahrscheinliche Annahme macht, daß die Sauerstoffe des grundlegenden „Okto-oxygenolringes" zu seiner inneren Konsolidierung außer den zwei „Ringvalenzen" — im Gegensatz zu dem an sich stabileren Sechserring — noch je eine „zentropetale" Valenz für diesen Zweck abgeben müssen. Dann ist auch — rein konstruktiv — nur dieser eine Bau möglich, sowie seine Kräfte einen rein symmetrischen Ausgleich bekommen sollen.

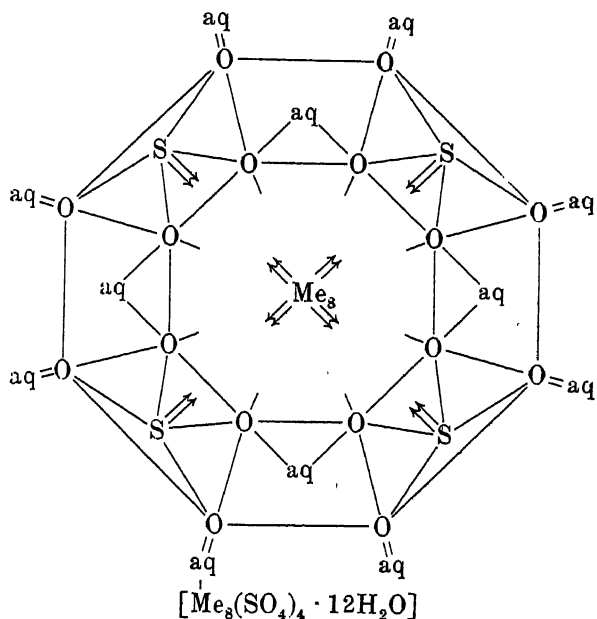
Als hierhergehörende Beispiele nenne ich von den in der Literatur beschriebenen sauren und neutralen Tetrasulfaten die Kombinationen: $[2 (NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O)$, $[2 K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot$

[1]) Die planimetrische Projektion eines im Längsschnitt halbierten sechsseitigen Prismas.

$\cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 12 H_2O$],[$2(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 12 H_2O$], [$2(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 12 H_2O$].

Außer diesen „Tetrasulfaten“ mit 12 Molekülen Wasser finden sich noch die vier Verbindungen [$MgSO_4 \cdot 3CoSO_4$], [$3MgSO_4 \cdot CuSO_4$], [$3FeSO_4 \cdot CuSO_4$] und [$3ZnSO_4 \cdot 3CoSO_4$], die mit 28 Molekülen Wasser kristallisieren. Diese Salze unterscheiden sich also von den vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von 16 Aquanen. Auf jeden SO_4-Rest kommen demnach plus vier. Dabei kommen in Frage ent-

Fig. 237.

[$Me_8(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$]

weder die weitere totale Aquanierung des viergliedrigen „Zentrosulfo-tetra-oxygenolringes-SO_4“ oder die totale Aquanierung des Oxygenolringes, welcher je zwei SO_4-Reste durch zwei extramolekular-periphere und zwei intramolekulare Valenzen [$O^1—O^{2\prime}$, $O^{2\prime}—O^{3\prime}$, $O^{3\prime}—O^4$, $O^4—O'$] verbindet.

Beide sind theoretisch wahrscheinlich, und dieser Theorie entsprechend finden wir auch hier wieder zwei Kristallformen! — Der aus den Kupfererzen von Chessy gewonnene „Vitriol mixte Chypre“ [$3ZnSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 28H_2O$] kristalli-

siert in großen, hellblauen, monoklinen Prismen[1]). Das nach abweichender Methode hergestellte, aber gleich zusammengesetzte Salz von J. M. Thomsen und Poppelwell Bloxam[2]) bildet kurze oder lange Nadeln.

Theoretisch sollte es möglich sein, ein Salz von der Zusammensetzung: $[\acute{M}e_8(SO_4)_4]$ plus $36\,H_2O$ zu gewinnen. Dann wäre die intra- und extramolekulare Aquanierung bis zum Beginn der Ionisierung fortgeschritten. Alle weiteren Aquanierungen müßten die totale Aufspaltung des Moleküles in die einzelnen elektrolytischen Bestandteile zur Folge haben.

Weitere Vergrößerungen der Grundmoleküle sind denkbar bis zum Maximalpolysulfat: $[\acute{M}e_2SO_4]_8$, indem sich extramolekular an die O^1—O^4-Sauerstoffatome der vier SO_4-Reste vier weitere monomolekulare Sulfate anlagern.

Dieser Forderung entspricht die Kombination: $[5\,K_2SO_4 \cdot 3\,H_2SO_4]$. Und so sind jetzt selbst die kompliziertesten polymolekularen Körper der rein theoretischen Konstruktion zugänglich geworden und Isomerien vorauszusehen, die seither in das Dunkel des Geheimnisses gehüllt waren.

B. Die unbeständigen Oxysäuren.

1. Phosphorsäure.

Wenn man die Affinität des Sauerstoffes zum Schwefel und zum Phosphor vergleicht, so ist sie ganz augenscheinlich zum letzteren eine größere; denn der Schwefel wird in feuchter Luft nicht oxydiert, während Phosphor unter diesen Umständen sich sofort mit ihm, wenn auch langsam, zu vereinigen beginnt.

Die mit dem letztgenannten Element verbundenen Thermonen sitzen also in diesem Falle lockerer, sind demnach zu energischeren chemischen Umsetzungen bereit als dort. Denn chemische Reaktionen sind in allererster Linie durch die Wirkung und Wanderung der Thermonen (Wärmestoff, Wärmequanten) bedingt.

Aus dieser größeren Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff folgt ohne weiteres, daß die Phosphorsäure, deren heutige Kon-

---

[1]) Lefort, Ann. Chim. Phys. (3) **23**, 95; J. B. 445, [1847/48).

[2]) Journ. Chem. Soc. **41**, 383 [1882].

stitutionsformel $O=P\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ sein soll, verglichen mit derjenigen der Schwefelsäure $\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\!\!\gg\! S\!\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$, zum allermindesten nicht schwächer, sondern stärker sein sollte als diese. Das ist aber nicht der Fall, sondern im Gegenteil: schon ihr sekundäres Natriumsalz reagiert deutlich alkalisch, obgleich noch eine ganze, intakte, „saure" Hydroxylgruppe, den Anschauungen der herrschenden Theorie gemäß, vorhanden ist. Dies abweichende, besondere Verhalten findet bis jetzt keine stichhaltige Erklärung.

Wenn wir dagegen die neue Theorie auch auf diesen Fall übertragen und bedenken, daß der Hydroxylgruppe an sich **basische** Eigenschaften zukommen, die indessen starken Basen gegenüber in das Gegenteil umschlagen können (Zinkate, Aluminate), so müssen wir anerkennen, daß in der Orthophosphorsäure nicht nur rein saure, mit dem Phosphor direkt verbundene Wasserstoffatome vorhanden sind, sondern auch basische Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffe unter Umständen durch Metall ersetzt werden können.

Die tatsächlichen Verhältnisse ergeben sich ohne weiteres aus den Befunden der Salzuntersuchung. Daß die Ortho-, die Meta- und die Pyrophosphorsäuren zum allermindesten zweimolekülig sind, d. h. die Formeln $[H_3PO_4]_2$, $[H_4P_2O_7]$ und $[HPO_3]_2$, oder besser $[H_6P_2O_8]$, $[H_4P_2O_7]$ und $[H_2P_2O_6]$ besitzen, bedarf keiner besonderen Erörterung. Für die Metaphosphorsäure ist das durch direkte Molekulargewichtsbestimmung bei hoher Temperatur nachgewiesen worden [1]).

Beweis: Die wäßrige Lösung des primären Natriumphosphates reagiert sauer, folglich muß in dem verbleibenden (H_2PO_4)-Rest zum mindesten noch ein saures Wasserstoffatom vorhanden sein, das durch Natrium ersetzt werden kann. Geschieht das und prüft man nun die Lösung des di-sekundären Natriumphosphates, so ergibt sich — wie schon erwähnt —, daß sie schwach, aber deutlich basisch reagiert. Daraus folgt mit aller Notwendigkeit, daß das **dritte** Wasserstoffatom nicht wie jenes **erste** gebunden sein kann. Auch das zweite kann nur eine relativ geringe Basizität besitzen, weil die freie Phosphorsäure, nach physikalisch-chemischen Methoden gemessen, keine „starke" Säure ist. Ueber ihre Konstitution müssen uns mithin, unter Benutzung dieser Grundlagen, der Aufbau

[1]) Smith, Lehrbuch, S. 379.

aus ihrem Anhydrid und die Beziehungen und Umwandlungen der Meta- in Pyro- und Orthophosphorsäure endgültigen Aufschluß geben.

Aus Phosphor und Sauerstoff entsteht — ich sehe hier von Lichtwirkung ab — labile, d. h. thermonegativ-thermopositive ($\pm$) Wärme im Sinne der Energiegleichung:

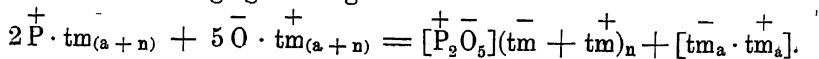
$$2\overset{+}{P} \cdot \overset{-}{tm}_{(a+n)} + 5\overset{-}{O} \cdot \overset{+}{tm}_{(a+n)} = [\overset{+}{P_2}\overset{-}{O_5}](\overset{-}{tm} + \overset{+}{tm})_n + [\overset{-}{tm_a} \cdot \overset{+}{tm_a}].$$

Dem Phosphorpentoxyd ist die Konstitutionsformel Fig. 238 zuzuerteilen:

Fig. 238.

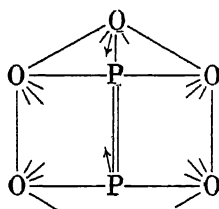
$[P_2O_5]$

Nimmt sie ein Molekül Wasser auf, so durchläuft die Reaktion die durch Fig. 239 u. 240 dargestellten Phasen. Es bildet sich primär dimolekulare Metaphosphorsäure.

Fig. 239. $[P_2O_5 + H_2O]$

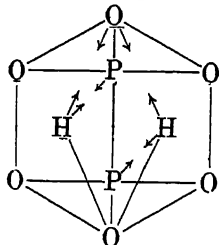
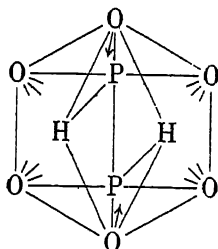
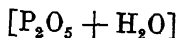
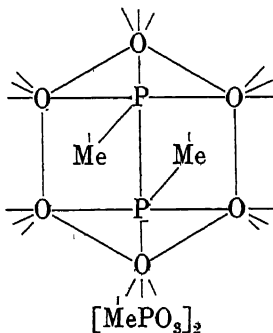
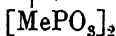
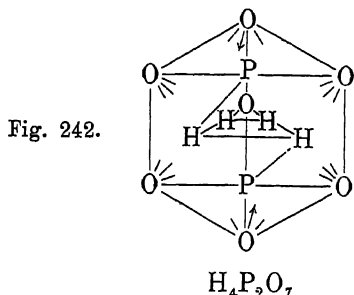
Fig. 240. $[HPO_3]_2$

Die ihr entsprechenden Salze leiten sich ab von der allgemeinen Formel Fig. 241.

Fig. 241.

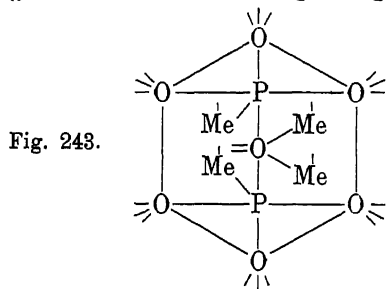
$[MePO_3]_2$

Ihre Metallatome sind also direkt mit dem metalloiden Phosphor — wie mut. mut in den Salzen der Schwefelsäure und den Halogenwasserstoffsäuren — gebunden.

Wird die dimolekulare Metaphosphorsäure zur Pyrophosphorsäure, Fig. 242, so wird ein weiteres H_2O in ihren Molekularverband

Fig. 242.

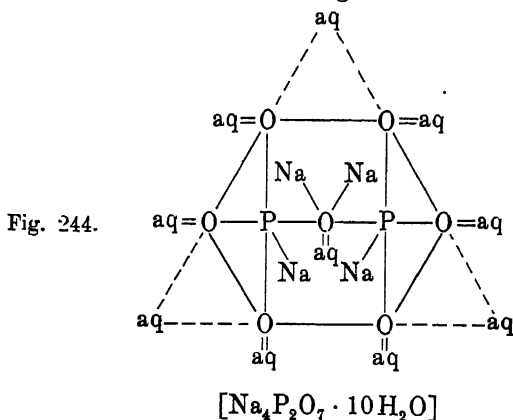
$H_4P_2O_7$

aufgenommen, eine vierbasische Säure bildend. Das muß in einer ganz besonderen Weise vor sich gehen, wie wir sie in den vorhergehenden Kapiteln noch nicht kennen gelernt haben. Dort addierte sich das „Aquan" an die Halogene, verband sich mit den Sauerstoffen und schob sich zwischen diese oder — in äußersten oder besonderen Fällen — wie z. B. bei Peraquanierungen zwischen Metall- und Zentralatome. Da indessen in diesem neuen Falle durch einfachen Wasserzutritt dem ganzen Molekül wesentlich andere Eigenschaften zukommen als seiner Muttersubstanz, so muß die Stellung der H_2O-Gruppe auch eine besondere, andersartige sein. Das ist sie tatsächlich, wenn sie, wie Fig. 242 zeigt, die letzte, direkte Bindung der Zentralatome ···P—···—P— aufhebt und sich zwischen beide einschiebt. Dadurch bekommt die ganze Gruppe rein sauren Charakter, wennschon das eine der beiden H-Atome schwächer sauer sein wird als das andere.

Den quaternären Salzen der Pyrophosphorsäure haben wir also die Formel der Fig. 243 zuzuerteilen, die uns ohne weiteres zeigt, daß noch zwanzig Sauerstoffvalenzen abgesättigt werden können.

Fig. 243.

Daraus folgt mit Notwendigkeit, daß ein normales Alkalisalz (Natrium) existieren muß, das mit zehn Molekülen Aquan kristallisiert.

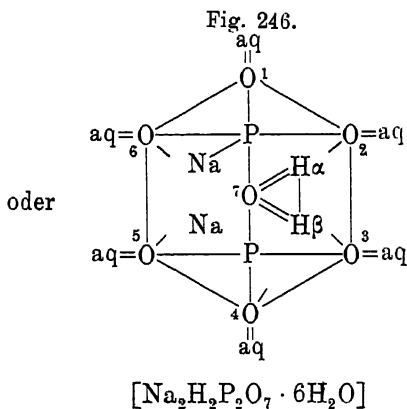
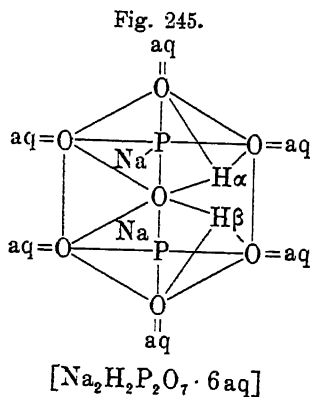
Dieser rein theoretisch abgeleiteten Forderung entspricht die Wirklichkeit; denn wir kennen die Verbindung: $[Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O]$! Diesem „normalen Natriumpyrophosphat" kommt demnach die Konstitutionsformel Fig. 244 zu.

Fig. 244.

$[Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O]$

Kocht man es wochenlang in einem gewöhnlichen Glaskolben[1]) mit Wasser, so wird das Glas zerfressen und das Salz verwandelt sich in ein normales Orthophosphat.

Erhitzt man primäres Natriumorthophosphat auf 200°, so entsteht „saures" Natriumpyrophosphat, in welchem die gebundenen Natriumatome selbstredend direkt mit dem Phosphor verkettet sind. Da es mit sechs Molekülen Wasser kristallisiert, so muß ihm

Fig. 245. $[Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6\,aq]$

Fig. 246. $[Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O]$

[1]) Graham, Phil. Transact. 2, 253 [1833].

die Formel Fig. 247 zukommen, die man — aufgelöst — der Fig. 248 gemäß zu schreiben hat: Trennt sich unter der Valenzwirkung der orthoständigen, reaktionsfähigen Oxygenolringsauerstoffe 2 und 3 die α-β-Bindung der beiden sauren Wasserstoffatome, so verbinden sich diese mit jenen zu den Verkettungen H^{α}—O^{β} und H^{β}—O^{3}. Spielen sich die völlig analogen Prozesse zwischen H^{α}—O^{7} und H^{3}—O^{7} einerseits und O^{1}—O^{6} bzw. O^{4}—O^{5} anderseits ab, dann kommt es zu den Kuppelungen zwischen O^{5}—O^{7} und O^{6}—O^{7} als den reaktionsfähigsten des sechsgliederigen Ringes. Seine noch übriggebliebenen zwölf Valenzthermonen werden durch sechs Aquane abgesättigt. Der Aufbau vollzieht sich also auch hier, ohne der Konstruktion den leisesten Zwang anzutun, im Sinne allbekannter Keto-enolumlagerungen.

Außer dem mit sechs Molekülen „Wasser" kristallisierenden Dinatriumpyrophosphat kennen wir noch das mit vier Aquanen und das wasserfreie Salz.

Das erstere muß, damit die für die innere Stabilität des Molekularbaues notwendige Symmetrie gewahrt bleibt, die in para-Stellung stehenden Aquane der Ringsauerstoffe O^{1} und O^{4} verlieren. Ist das geschehen, und wirken dann andauernd noch weitere Thermonen ein, so kann das völlige Entwässerung zur Folge haben. Dadurch wird das Ganze durch Valenzwirkung entweder zu einem größeren Molekül verbunden (Polymerisation), oder es lagern sich Wärmequanten an, die beim Lösen in Wasser oder anderen „Solvensanen" als neutrale „Lösungswärme" in Freiheit gesetzt werden können. Anderenfalls würde „Kälte" erzeugt werden wegen der Spaltung des doppeltpolymolekularen Körpers in zwei kleinere Teilstücke.

Verwitterung ist eine bei niederer Temperatur vor sich gehende Entaquanierung und Thermonisierung durch langsame, aber sicher fortschreitende Massenwirkung von Wärmestoff.

Von besonderem Interesse und deshalb hier noch zu erwähnen ist die Tatsache, daß sich, nach Graham[1]), die wäßrige Lösung des wasserfreien Dinatriumpyrophosphates beim Kochen nicht verändert und nach dem Neutralisieren mit NaOH (!) Tetranatriumpyrophosphat liefert.

Aus der letztgenannten Tatsache folgt somit klar und deutlich, daß auch die beiden Wasserstoffatome α und β der Pyrophosphor-

---

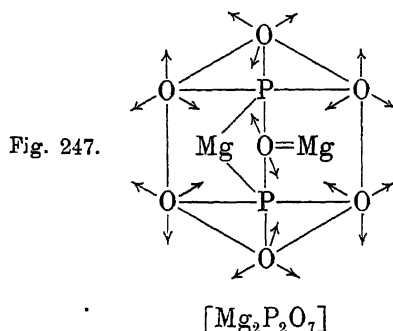
[1]) Pogg. Ann. **32**, 24.

säure (Fig. 246, S. 140) immerhin noch so sauer sind, daß man sie nach den üblichen Methoden (Lackmusindikator) glatt abzusättigen vermag[1].

Ist ein quaternäres Pyrophosphat, wie das allbekannte Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$, durch die Massenwirkung überschüssiger Wärmequanten aus dem normalen Magnesiumammoniumphosphat $[MgNH_4 \cdot PO_4 \cdot 6\,H_2O]$ unter Austritt von Ammoniak und Wasser entstanden, so haben sich — das wäre aus seiner „Lösungswärme" zu ermitteln — entweder nur Thermonen angekettet, oder es ist — wahrscheinlicher — durch gleichzeitige Aufeinanderlagerung das Doppelmolekül $[Mg_2P_2O_7]_2$ entstanden. Dafür spricht seine Schwerlöslichkeit in ammoniakalischem Wasser, in welchem ja die Aquane fast vollständig verdrängt und durch die weniger reaktionsfähigen Ammoniakane ersetzt worden sind. Der innere Zusammenhang des polymerisierten Moleküls wird durch sie bei niederer Temperatur nicht überwunden.

Aus der Formel Fig. 247 ersieht man deutlich, wie aus der

Fig. 247.

$[Mg_2P_2O_7]$

Vorstufe, dem Metasalz $[Mg(PO_3)_2]$, durch einfachen Eintritt von vierwertigem, monomolekularem „Magnesiumoxyd-en" Mg=O das Pyrosalz entstehen kann. Dementsprechend ist im quaternären Natriumpyrophosphat, Fig. 244, S. 140 das „monomolekulare Natriumoxyd-en" $\frac{Na}{Na}\!>\!O$ enthalten. Auf dieser Fähigkeit, „Oxyd-ene" aufzunehmen, beruht die Wirkung der Phosphorsalzperlen.

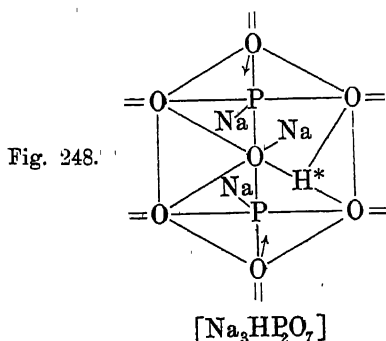
In die Reihe besonderer Pyrosalze gehört eine Anzahl wohl

---

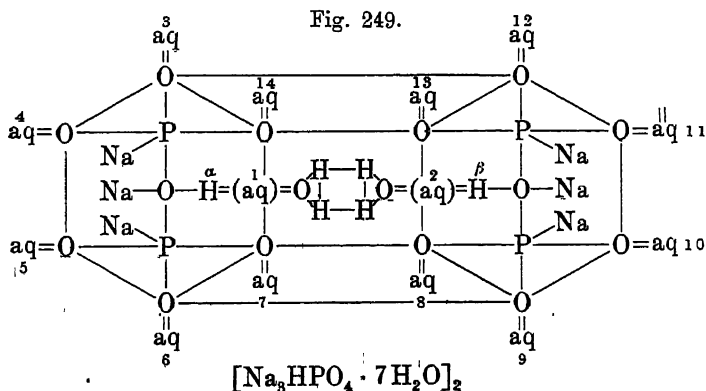
[1]) Gmelin-Kraut, J. A. II, 1, 399.

untersuchter Verbindungen, deren Zusammensetzung der Bruttoformel [$Me_3HP_2O_7 \cdot n \cdot aq$] entspricht. Sie enthalten, auf sie berechnet, entweder 1, 2, 5½ oder 7 Moleküle Wasser und zeichnen sich insgesamt dadurch aus, daß das eine, letzte „Konstitutionswasser“ — ein Name, der seither keinen erkenntnistheoretischen Sinn hatte — erst bei „Temperaturen“ von über 200° fortgeht.

Aus der analytisch festgelegten Zahl von 5½ Wasser geht mit Sicherheit hervor, daß die Molekularformeln dieser Salze zu verdoppeln sind, und dieselbe Forderung ist ja auch eine nicht abzuweisende Konsequenz der Bülowschen Theorie; denn hätte das Salz die angegebene Zusammensetzung, so müßte die wasserfreie Verbindung die Konstitution der Fig. 248 besitzen. Das aber muß seiner

Fig. 248.

Unsymmetrie wegen und in Rücksicht auf seinen relativ festen inneren Bau als ausgeschlossen erscheinen.

Also auch aus diesem rein theoretischen Grunde ist dem Trinatriumpyrophosphat die Bruttoformel $[Na_3HP_2O_7]_2$ zuzuerteilen, der die normal aquanierte Konstitutionsformel Fig. 249 entspricht.

Fig. 249.

Theorie und Praxis geben vollkommen Hand in Hand.

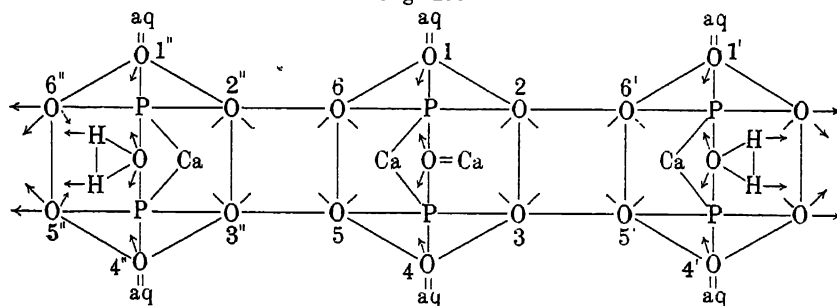
Das nach Salzer[1]) hergestellte Salz bildet verwitternde Prismen von neutraler Reaktion. Sechs, d. h. zwölf Mol. Wasser sind loser gebunden, „das Konstitutionswasser" entweicht noch nicht bei 200°.

Aus der Konstitutionsformel Fig. 249, S. 143 ergibt sich ganz von selber, daß die fester haftenden Aquane, die die beiden letzten „sauren Wasserstoffatome α und β" der bimolekularen Pyrophosphorsäure verbindenden Bisaquangruppe aq (1) und aq (2) = $=O\langle{}^{H-H}_{H-H}\rangle O=$ sind.

Aus diesem „normal aquanierten" [Trinatriumpyrophosphat]$_2$ leiten sich die anderen hierher gehörenden, kristallwasserhaltigen Verbindungen unschwer ab.

Ich wende mich nun zu einem noch komplizierter liegenden Falle. Fügt man zu einer heißen Lösung von sekundärem Natriumpyrophosphat [$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$] Chlorkalziumlösung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten ein kristallinisches Salz aus, dem nach v. Knorre[2]) die Zusammensetzung [$Ca_2P_2O_7 \cdot 2\,CaH_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$] zukommt. Die Verbindung leitet sich also von einer trimolekularen Pyrophosphorsäure [$H_4P_2O_7$]$_3$ ab, in welcher ein mittelständiges, neutrales Kalziumpyrophosphat von zwei sekundären Salzen desselben Metalles flankiert ist.

Fig. 250.

[$Ca_2P_2O_7 \cdot 2\,CaH_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$]

Einem solchen Körper kann nur, wenn man ihn als die normale Grundform ansieht, die Konstitutionsformel der Fig. 250 zukommen. Die an jedem der vier Sauerstoffe: O^2, O^3, O^5, O^6 vor-

[1]) Arch. Pharm. **232**, 365 [1894].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 769 [1888].

handenen drei Thermovalenzen sind benutzt, um nicht nur die jeweils paraständigen Sauerstoffatome des eigenen Ringes (O^2—O^5; O^3—O^6 usw.) zu binden, sondern auch um durch drei Tetraoxylenringe (2—6′—5′—3 usw.), in welchen überdies noch die nicht benachbarten Oxylene (2—5′; 6′—3 usw.) gekettet sind, die drei sechsgliedrigen Zentrodi-phospho-oxygenolringe innig zu verkuppeln. Dann verbleiben im kondensierten Molekül nur noch sechs paraständige Thermovalenzenpaare übrig, denen mit Notwendigkeit sechs Aquane entsprechen müssen.

Also auch in diesem kompliziert liegenden Falle ist die Zahl der „normal" gebundenen „Kristallwassermoleküle" der vorausgehenden Konstruktion zugänglich.

Eine völlig analoge Zusammensetzung besitzen die beschriebenen Barium- und Strontiumsalze: [$Sr_2P_2O_7 \cdot 2\,SrH_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$] und [$Ba_2P_2O_7 \cdot 2\,BaH_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$].

Schreitet man von der Pyrophosphorsäure und ihren Salzen weiter fort zur dimolekularen „Orthophosphorsäure", so muß noch ein weiteres H_2O dem inneren Molekularbau jener (Fig. 242, S. 139) eingefügt werden. Da in diesem letzten Falle die beiden Wasserstoffatome amphoter sind (Phosphorwolframsäuren usw.), so kann die Wasseraddition nur in derselben Richtung erfolgen, d. h. auch dieses Wassermolekül muß sich aus den gleichen, schon vorher genannten Gründen zwischen die beiden Phosphoratome einschieben. Der freien dimolekularen Orthophosphorsäure muß also die Konstitutionsformel Fig. 251 zukommen. Sie hat, wie man sieht, 14 Thermogrundvalenzen.

Fig. 251.

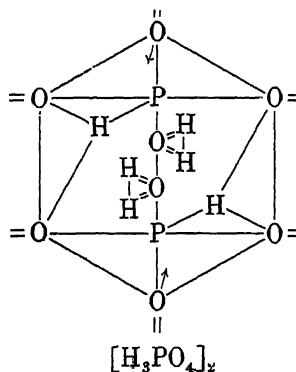
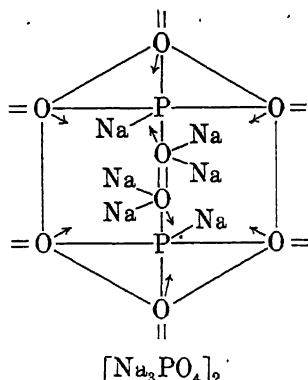
$[H_3PO_4]_2$

Leitet man von ihr das dimolekulare, tertiäre Natriumorthophosphat ab, so müßte es, da 16 Thermovalenzen übrig sind, die Bruttoformel [$Na_3PO_4 \cdot 4\,H_2O$]$_2$ haben.

Fig. 252.

$[Na_3PO_4]_2$

Da indessen die beiden bekanntesten tertiären Natriumsalze mi 7 und 12 Molekülen Wasser als $[Na_3PO_4 \cdot 7\,H_2O]_2$ und $[Na_3OP_4 \cdot 12 H_2O]$ kristallisieren und ihre Lösungen stark alkalisch reagieren, so müsse sie peraquaniert sein. Das heißt: Im äußersten Falle treten nich nur zwischen die Sauerstoffatome des Oxygenolringes, sonder auch zwischen die drei Bindungen der Kette —P—O—O—P— und di sechs Bindungen der Metallatome Aquane (‖ oder =) ein, de Fig. 253 u. 254 entsprechend.

Fig. 253. $[Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O]_2$

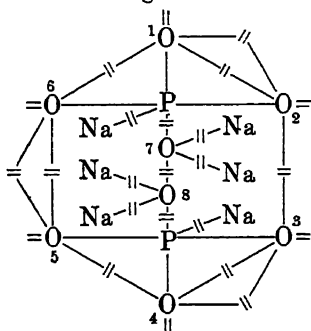
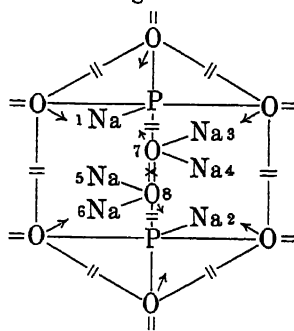



Fig. 254. $[Na_3PO_4 \cdot 7\,H_2O]_2$

Löst man das Salz mit 12 aq — unter Zusatz einer geringen Meng von Aetznatron —, so scheiden sich bei 70° kleine Kristalle ab, di der Formel Fig. 254 $[Na_3PO_4 \cdot 7\,H_2O]_2$ entsprechen.

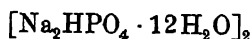
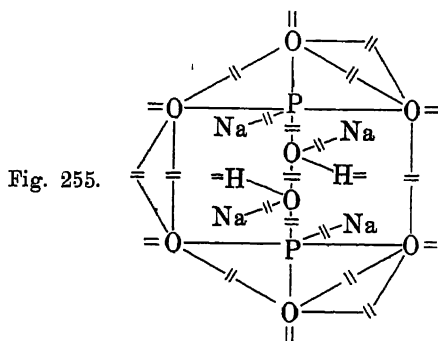
Es fehlen in ihr die sechs, die Ionisierungsphase einleitenden die alkalische Reaktion befördernden und den Natriumatomen be nachbarten Aquane.

Weiterhin sind ausgetreten die drei dem äußeren Ring

anhängenden H_2O-Gruppen [O^1—O^2; O^3—O^4; O^5—O^6] und endlich jenes Aquan, welches zwischen O^7—O^8 saß. Die durch Entaquanierung freigewordenen Valenzen sind bei der erhöhten Temperatur (70°) thermonisiert, was durch die 10 → der Fig. 254, S. 146 gekennzeichnet worden ist (cf. Lösungswärme!).

Auch das sekundäre Natriumorthophosphat ist hyperaquaniert: [$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$]. Es unterscheidet sich von dem kristallisierten, tertiären Natriumorthophosphat dadurch, daß hier zwei Aquane an den beiden freien tertiären Wasserstoffatomen hängen (Fig. 255), während sie dort zwischen Sauerstoff 8 und Na-

Fig. 255.

[$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$]$_2$

trium 5 und 6 eingeschoben sind, immer neue Beweise dafür, daß die Annahme richtig ist: Sauerstoff ist sechs- und Wasserstoff dreiwertig.

Zum Schluß dieser Unterabteilung wende ich mich noch zum bekannten „Phosphorsalz", dem sekundären Natriumammoniumphosphat [$Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4 H_2O$]$_2$.

Die Ammoniumgruppe hat die inaktive Konstitutionsformel:

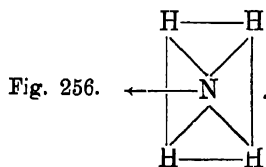
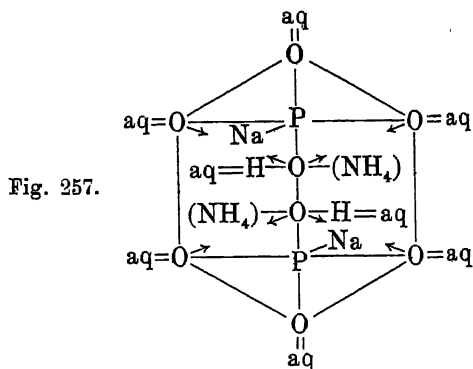



Fig. 256.

Sie ist einwertig und nimmt keine Aquan auf. · Dementsprechend kommt dem Phosphorsalz die Konstitutionsformel Fig. 257, S. 148 zu: sechs Aquane hängen — wie immer — an den Oxygenol-

Fig. 257.

$[Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O]_2$

ringsauerstoffen, die beiden anderen an den reaktiven, tertiären Wasserstoffatomen, wie in Fig. 255, S. 147.

Ich wende mich jetzt zu den primären Orthophosphorsäuresalzen. Das Natriumsalz $[NaH_2PO_4 \cdot H_2O]_2$ kristallisiert in rhombischen Prismen oder als $[NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O]_2$ — bei niederer Temperatur (Entthermonisierung) — in Pyramiden. Seine Lösung reagiert sauer; das Salz gibt beim Erhitzen Metaphosphat und entsteht, was sehr beachtenswert ist, wenn man eine Lösung des sekundären Natriumphosphates mit **Kohlendioxyd** behandelt, neben saurem Natriumkarbonat. Diese Tatsache beweist uns, daß nicht nur die tertiären Wasserstoffatome der Orthophosphorsäure schwächer sauer als Kohlensäure sind, sondern daß ein gleiches von den zwei sekundären H der bimolekularen Form gesagt werden muß. Sekundäre und tertiäre H hängen also nicht direkt am Phosphor Fig. 258, q. e. d. Diese Tatsache ist — neben all dem anderen — eine weitere Stütze der neuen Formeln für die Phosphorsäuren.

Fig. 258.

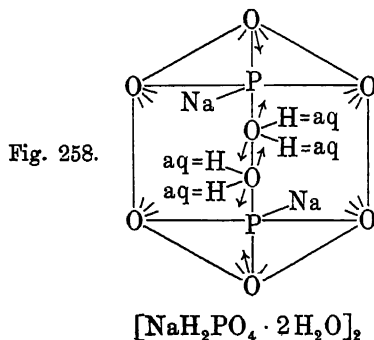
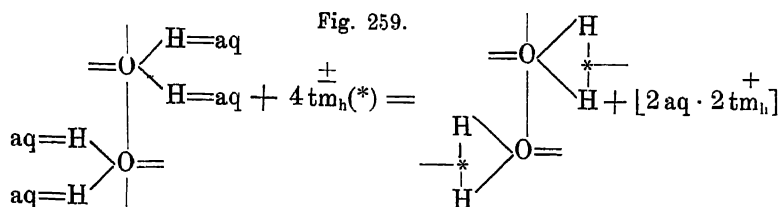
$[NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O]_2$

Treten noch zwei Aquane Fig. 258 aus, so wandeln sich die sauren Gruppen unter Thermonisierung um, der Gleichung:

Fig. 259.

```
    |  ,H=aq                                |  /H
 =O<          ±                          =O<   |
    |  `H=aq + 4 tm_h(*) =                  |   *—      +
    |                                       |  \H + [2aq · 2tm_h]
aq=H\                                   H\  |
     >O=                                 |  >O=
aq=H/ |                                —*  /
                                         | /
                                         H
```

entsprechend.

Ein ganz besonderes theoretisches Interesse nehmen die aus Salzen der Ortho- (und Meta-)Phosphorsäure durch Erhitzen auf höhere Temperatur (Thermonisierung, Beladung mit Wärmestoff) entstehenden Verbindungen in Anspruch.

Arbeitet man nach den Verfahren von Tammann [1]), v. Knorre [2]), Fleitmann und Henneberg [3]) usw., so erhält man schöne, glänzende, vollkommen durchsichtige Rhomboeder vom spez. Gew. 2,476 [4]), die rein salzig kühlend schmecken und gegen Methylorange und Phenolphthalein neutral reagieren. Ihre Lösung wird durch Erwärmen und bloßes Aufkochen nicht sauer; zur völligen Rückverwandlung in die sauer reagierende Lösung des primären Natriumorthophosphates ist mehrmaliges Eindampfen mit Säure notwendig. Das neue Salz dissoziiert unter den geeigneten Bedingungen vollständig [5]). Wird sein Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, so erhält man in wäßriger Lösung die Zahl 103. Ber. für $NaPO_3$: 102. Es ist also unter den hierbei obwaltenden Umständen derartig weitgehend aquaniert, daß ein direkter Molekularzusammenhang zwischen den vorher eng verbundenen $NaPO_3$-Molekülen durch Aquanmassenwirkung aufgehoben worden ist. Leitfähigkeitsbestimmungen erweisen aber (im Gegensatz zu jener Methode), daß „Trimethaphosphat" das Salz einer dreibasischen Säure ist, dem die Formel $(NaPO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ zukommen muß. Besser ist sie als $\{[NaPO_3 \cdot 2\,H_2O]_3\}_2$ oder $[Na_2P_2O_6 \cdot 4\,H_2O]_3$ zu schreiben. Dieser Zusammensetzung entspricht das feste, kristallwasserhaltige Salz (Fig. 260, S. 150).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 45, 424 [1892].

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 378 [1900].

[3]) Ann. 65, 307; J. B. 1847 u. 1848, 357.

[4]) Clarke, Amer. J. sc. (Sill) (3) 14, 281.

[5]) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 124 (1890).

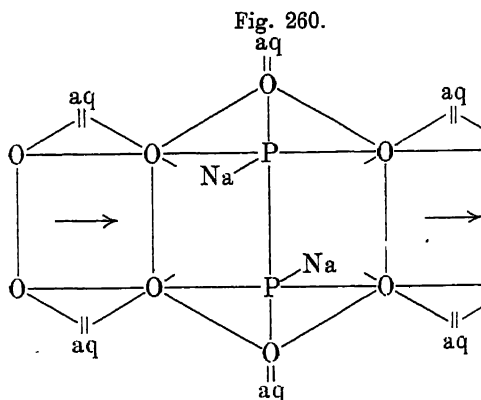
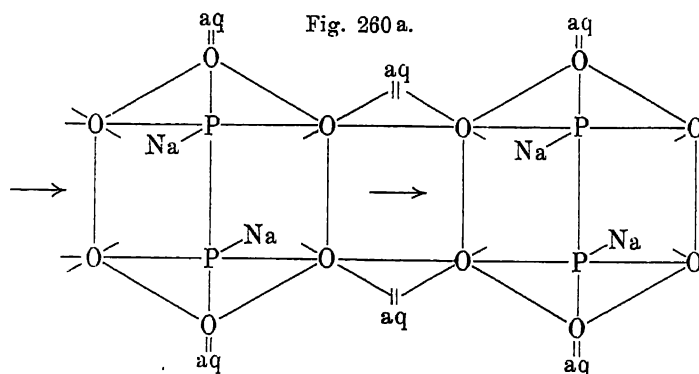
Fig. 260.

entsprechend vereinigt mit der unteren Hälfte.

Fig. 260a.

$[Na_2P_2O_6 \cdot 4H_2O]_3$ = feste Form des trimetaphosphorsauren Natriums.

Es wird durch genügend Aquane in zwei Hälften: $[NaPO_3$ und $3\,nH_2O]_3$, der Pfeilrichtung → folgend, gespalten.

Außer dem „trimetaphosphorsauren Natrium" ist noch wohlcharakterisiert und nach allen Richtungen hin untersucht worden das sog. „Dimetaphosphorsaure Natrium"[1]), dem Warschauer[2]), in Rücksicht auf die gefundenen physikalisch-chemischen Konstanten, die Formel $[NaPO_3 \cdot H_2O]_4 = [Na_2P_2O_6 \cdot 2H_2O]_2$ Ber. zuerteilt. Ihre Konstitutionsformel aus Fig. 260 u. 260a abzuleiten, gelingt unschwer.

Und endlich habe ich noch das gleichfalls bestens bearbeitete

[1]) Tammann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **45**, 421 (1892); Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 124 ff. [1890]; Flectmann, Pogg. Ann. **78**, 246; J. B. 236, [1848]; Jawein u. Thillot, Ber. **22**, 655 [1889].

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 137 [1903].

sog. „hexametaphosphorsaure Natrium“ [1]) von Knorre und Tammann zu erwähnen.

Sein Molekulargewicht in wäßriger Lösung, durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, beträgt 404, 417. Ber. für $(NaPO_3)_4$: 408. Dem festen Salz ist also mit Sicherheit zum mindesten die doppelte Formel $[Na_2P_2O_6]_4$ zuzuerteilen. Das stimmt mit Warschauers [2]) Ansichten überein, der aus rein physikalisch-chemischen Gründen das „Tetrametaphosphat“ als nicht der Formel $[NaPO_3 \cdot 4H_2O]_4$ entsprechend zusammengesetzt ansieht, sondern gleich wie Bülow „als ein höheres Polymeres“ betrachtet.

Durch Zusammenlegung von je vier gleichseitigen Urprismen zu einem einheitlich verketteten, tetramolekularen Baustein erhalten wir von ihm — unter Zugrundelegung der Form des Moleküls Fig. 112, S. 74 — in analytisch-geometrischer Darstellung das Bild Fig. 261.

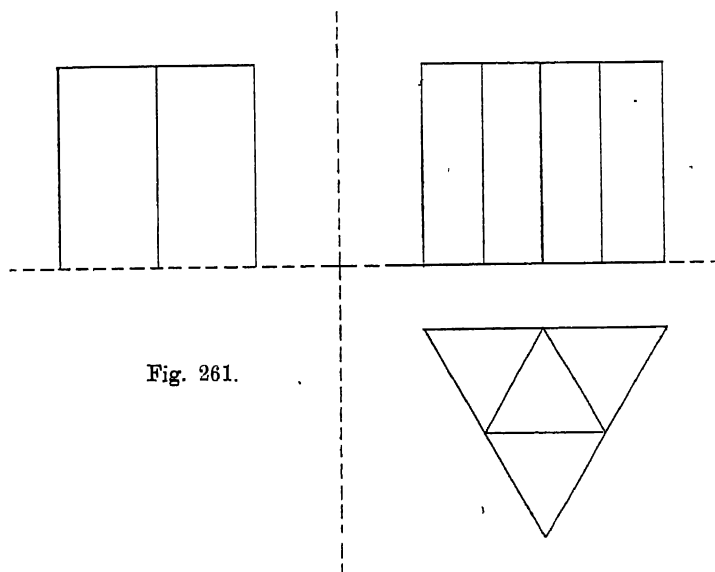



Fig. 261.

Seine aufgerollte, planimetrische Projektion wäre zu kennzeichnen durch die Konstitutionsformel Fig. 262, S. 152.

---

[1]) Graham, Pogg. Ann. 32, 56; Lüdert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 24; Jawein u. Tillot, Ber. 22, 655 [1889]; Wiester, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 206 [1901].

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 188 [1903].

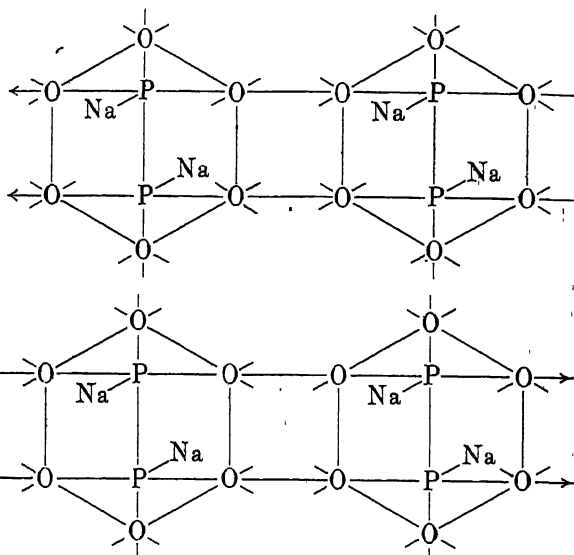



Fig. 262.

„Bis-tetrametaphosphorsaures Natrium“ $[Na_2P_2O_6]_4$.

Nach all den voranstehenden Erörterungen über die Phosphorsäuren und ihre Salze, habe ich mich jetzt erst — zum Ausgangspunkt zurückkehrend — der Frage nach der Entstehung der Oxyde des Phosphors zuzuwenden, da sie weit komplizierter und erkenntnistheoretisch wichtiger ist, als man bisher annehmen konnte.

Daß das Phosphormolekül in Lösungen und in Dampfform aus wenigstens vier Atomen besteht, ist vielfach erwiesen, und daß dieses Element besonders reich an gebundenen negativen Thermonen (Wärmequanten) ist, ergibt sich aus seiner hervorstechenden Eigenschaft der leichten und energischen Verbrennbarkeit (Abspaltung von Wärmequanten).

Ihm erteile ich deswegen, und in Rücksicht auf seine Stellung in der fünften Reihe des periodischen Systems, die Konstitutionsformel Fig. 263.

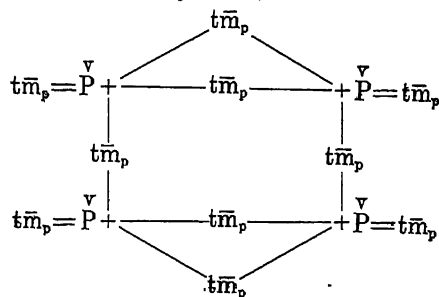
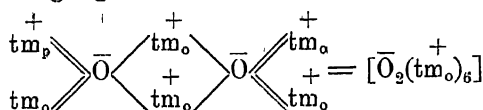
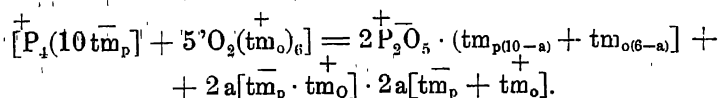



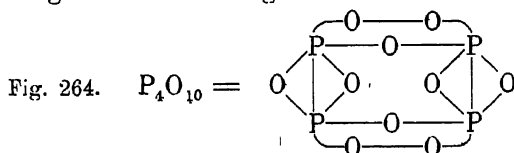
Fig. 263.

Seine Vereinigung mit 20 Atomen Sauerstoff:

$$\begin{matrix}\overset{+}{tm_p} \\ tm_o\end{matrix}\!\!>\bar{O}<\!\!\begin{matrix}\overset{+}{tm_o} \\ \overset{+}{tm_o}\end{matrix}\!\!>\bar{O}<\!\!\begin{matrix}\overset{+}{tm_o} \\ \overset{+}{tm_o}\end{matrix} = [\bar{O}_2(\overset{+}{tm_o})_6]$$

vollzieht sich nach der energetischen Gleichung:

$$\overset{+}{[}P_4(10\,\overset{-}{tm_p}] + 5'O_2(\overset{+}{tm_o})_6] = 2\,\overset{+-}{P_2O_5} \cdot (tm_{p(10-a)} + tm_{o(6-a)}] + \\ + 2a[\overset{-}{tm_p} \cdot \overset{+}{tm_o}] \cdot 2a[\overset{-}{tm_p} + \overset{+}{tm_o}].$$

Das letzte Glied der Gleichung ist nichts anderes, als die gewöhnliche, labile, bei der Reaktion auftretende stöchiometrische Menge von geradlinig fortgeschleuderten Wärmestoffes (Energie)[1]).

Was uns hierbei besonders interessieren kann, ist die Tatsache, daß wir — wie so häufig in der anorganischen Chemie, so auch in diesem Falle — uns eigentlich gar nicht mehr bewußt werden, wie falsch wir handeln, wenn wir monomolekulare Konstitutionsformeln aufstellen, ohne die wirkliche längst ermittelte Molekulargröße der Körper in Betracht zu ziehen. Wir schreiben ohne Bedenken, zur eingehenden Charakterisierung des Phosphorpentoxydes P_2O_5, seine sog. Konstitutionsformel als $\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!\geqslant P-O-P\leqslant\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$, und glauben nun tief genug in seinen Bau eingedrungen zu sein. Und doch ist längst bekannt, daß die Dampfdichte der Verbindung, nach der Methode von Victor Meyer bestimmt, im Mittel die Zahl 336 ergeben hat[2]), und daß sie bei ca. 1400° zu 300,4 von C. A. West[3]) gefunden wurde, während sie für P_4O_{10} berechnet 284 ist. Daraus folgt, daß wir dem Phosphorpentoxyd bei Aufstellung einer Konstitutionsformel zum mindesten die Bruttoformel P_4O_{10} zugrunde legen müssen Fig. 264. Davor aber mag sich wohl die

Fig. 264. P_4O_{10} = [Strukturformel: zwei P–O–P-Ketten, oben und unten durch O–O-Brücken verbunden, seitlich O-Brücken]

herrschende Theorie scheuen; denn sie müßte dann wieder die verpönten Sauerstoffketten aus dem Winkel der Vergessenheit hervorholen und schreiben:

---

[1]) Inaktive „Elemente" wie die „Edelgase" sind thermonenfrei!

[2]) Tilden u. Barnell, Journ. Chem. Soc. **69**, 154 [1896]; Ber. **29**, Ref. 268 [1896]; Chem. News **73**, 103 [1896]; C. B. I, 793 [1896].

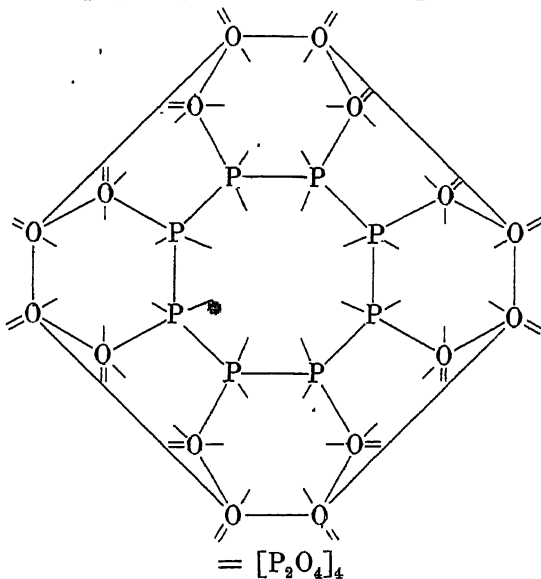
[3]) Proc. Chem. Soc. 18, 138 [1902]; C. B. II, 686 [1902].

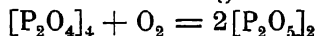
Und warum denn so? — Aus einer völlig veralteten Liebe zum zweiwertigen Sauerstoff, von der die Anorganiker, trotz aller Erkenntnis auf dem Gebiete organischer Forschung, bis jetzt nicht lassen wollten.

Außerdem aber sind noch die Bedingungen der Molekulargewichtsbestimmungen an sich zu berücksichtigen. Man findet, daß das **Phosphor**molekül noch bei ganz hohen Temperaturen vieratomig ist, und dieselbe Erscheinung treffen wir wieder beim sog. Phosphorpentoxyd.

Auch dieses enthält noch bei einer Temperatur von **1700**° vier Phosphoratome. Wohl ist solche molekulare Verkleinerung durch Hinzutritt von neuem Sauerstoff überhaupt möglich; denn sorgfältige Experimente lehrten, daß das Molekulargewicht des „Phosphortetroxyds" nach vier übereinstimmenden Versuchen bei ca. 1400° — d. h. unter ähnlichen Bedingungen wie dort — die Mittelzahl 458,6 ergab, während sich für $[P_2O_4]_4$ Fig. 265 das Molekulargewicht 504 berechnet[1]).

Fig. 265.

$$= [P_2O_4]_4$$

Die Oxydation des „Tetroxydes" zum peroxydierten „Pentoxyd" vollzieht sich also der Gleichung:

$$[P_2O_4]_4 + O_2 = 2[P_2O_5]_2$$

gemäß.

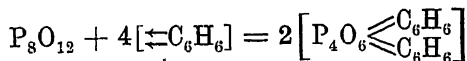
Wenn dementgegen die Molekulargröße des noch niederen

---

[1]) C. A. West, Proc. Chem. Soc. 18, 138 [1902]; C. B. II, 184 [1902]; Journ. Chem. Soc. 81, 923 [1902]; C. B. II, 686 [1902].

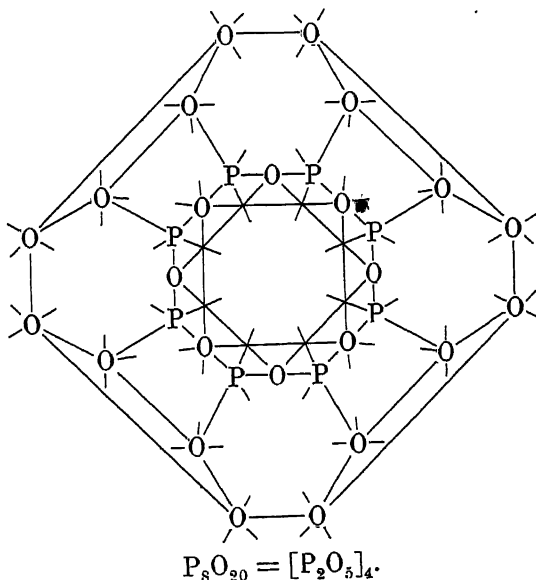
„Phosphortrioxydes“ (fälschlich P_2O_3 geschrieben) nach der Gefrier- und Siedepunktsbestimmungsmethode in Benzol, Naphthalin. Anilin übereinstimmend zur Formel $[P_2O_3]_2$ führt [1], so ist das nichts anderes als ein weiterer Beweis für die Bülowsche Behauptung, daß Lösungsmittel sicherer und zugleich künstlerisch vollendeter spaltend wirken als die ungestümen, roheren Thermonen.

Dem festen P_2O_3 kommt also auch zum mindesten das vierfache Molekulargewicht zu. Die Zweiteilung in Benzollösung vollzieht sich durch Anlagerung von Benzolanen, dem Ausdruck:

$$P_8O_{12} + 4[\rightleftarrows C_6H_6] = 2\left[P_4O_6 \begin{matrix} \lessdot C_6H_6 \\ \lessdot C_6H_6 \end{matrix}\right]$$

entsprechend.

Aus alledem folgt endlich, daß dem festen „Pentoxyd“ die quaternäre Formel $[P_2O_5]_4$ Fig. 266 zukommen muß, welches durch Thermonisierung (Lösungsmittel kommen in diesem Falle nicht in Betracht) nur bis zu $[P_2O_5]_2$ gespalten werden konnte, während eine schrittweise Aquanierung zu neuen Körpern führt: $[P_2O_5 \cdot 3H_2O]_{2a}$.

Fig. 266.

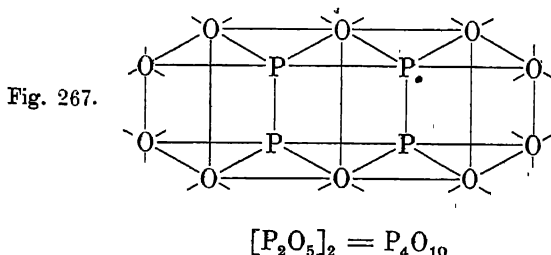
$P_8O_{20} = [P_2O_5]_4$.

[1]) Thorpe u. Tutton, Chem. N. **61**, 212 [1890]; C. B. I, 957 [1890]; Journ. Chem. Soc. **57**, 547 [1890]; Ber. **23**, Ref. 556 [1890]: C. B. II, 82 [1890]; Journ. Chem. Soc. **59**, 1019 [1891]; Ber. **24**, Ref. 366 [1891]; Chem. N. **64**, 304 [1891]; C. B. I, 147 [1892] usw.

Auch in diesem letzten Falle muß aber die Bindung zwischen den beiden Zentralphosphoratomen erhalten sein, wie das durch die voranstehenden Fig. 238—262 gekennzeichnet wurde.

Aus P_8O_{12} wird, den Versuchen gemäß, unter Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff die Verbindung P_8O_{16} (Fig. 265) und endlich — immer wieder unter Abspaltung labilen (+ —) Wärmestoffes —, der Fig. 267 entsprechend, das sog. Phosphorpentoxyd $[P_2O_5]_4 = P_8O_{20}$.

Aus letzterem muß durch Zerfall in zwei sich deckende Teile das thermonisierte, in sich symmetrisch feste Gefüge

Fig. 267.

$$[P_2O_5]_2 = P_4O_{10}$$

werden.

Löst man „Phosphorpentoxyd" in Wasser, so spaltet es sich — veranlaßt durch den Kupplungszwang eines weiteren Teiles seiner Thermonen, die sich mit den entgegengesetzt thermonisierten Valenzen der hinzugefügten Aquane zu vereinigen streben — nach Gleichung $[P_2O_5]_2 + 2\,aq = 2\,[H_2P_2O_6]$ in zwei weitere Stücke. Sie führen uns dann, wie das zu Anfang dieser Abteilung gezeigt worden ist, in endlichen, abschließenden Reaktionen zur Orthophosphorsäure und ihren Salzen.

Ich komme nun zur Besprechung der Phosphorchloride als zweiten Ausgangsmaterials für die leichte Gewinnung der Phosphorsäuren.

Phosphor und Chlor vereinigen sich mit größter Heftigkeit unter Entwicklung beträchtlicher Wärmemengen. Bildungswärme: $P + Cl_5 = PCl_5 \ldots + 107\,800$ cal.[1]; $PCl_5 : 104\,990$ cal., $PCl_3 \cdot Cl_2 :$ 29690 cal.[2]. — Lösungs- und Zersetzungswärme: Das kalorische Aequivalent bei der Zersetzung von PCl_5 in Wasser ist 102368 nach Adria; 109504 nach Andrews; 100373 nach Favre[3]. — Ein

---

[1]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **15**, 185 [1878]; (5) **16**, 442 [1879]; J. B. 107 [1878].

[2]) J. Thomsen, Ber. **16**, 37; J. B. 156 [1883].

[3]) Journ. Pharm. (3) **24**. 241, 311 u. 412; J. B. **1853**, 25.

Aequivalent PCl_5 entwickelt mit Wasser 118 900 cal., mit KOH-Lösung (2 : 100) 220 100 cal.; es bildet 5 HCl und entwickelt 23 800 cal.; es bildet bei der Umwandlung in $POCl_2$2 **HCl** (gelöst) und entwickelt 22 100 cal.[1]). PCl_5 : Aq. : 123 404 cal.[2]). — Verbindungswärme, bezogen auf äquivalente Gasmengen ($H = 1_g$) : 100 373 Wärmeeinheiten[3]).

Auch diese Reaktion ist also ein glänzendes Beispiel für die Tatsache, daß die sog. „Elemente" in ihrer überwiegendsten Zahl nichts anderes sind als die Verbindung von Grundstoffen mit einem Maximum von negativen (—) oder positiven (+), latent gebundenen Thermonatomen, die durch ihr Wiedervereinigungsbestreben zum inaktiven, neutralen Thermonmolekül [$\overset{+}{tm} \cdot \overset{-}{tm}$] der gemeinen, stofflichen, labilen Wärme, der eigentliche Anlaß, die Triebfeder der chemischen Reaktion sind.

Eine alternde Welt wird also arm sein an aktiven „Elementen"! Die energetischen Spannungen sind in ihr mehr und mehr ausgeglichen, und auch die latente Wärme wird allmählich ein erstarrtes, totes Opfer des unerbittlichen Würgengels alles anorganischen Lebens, des absoluten Nullpunktes. Nicht Wärme, nur Licht durcheilt das Weltall, weil es den Gesetzen des absoluten Nullpunktes nicht unterworfen ist, und löst, einer chemischen Reaktion gleich, die gebundene und latente Wärme los, indem es selber an ihre Stelle tritt. So ist Licht der Schöpfer der Wärme auf den Welten des Himmelsraumes. Sie wird geboren und stirbt, nachdem sie ihre Zeit durchlaufen hat, um wieder Licht zu zeugen. Der ewige und allmächtige „Gott" ist das Licht, und die Wärme des Lichtes Tochter!

Hier will ich indessen von energetischen Gleichungen und Formeln — um zu Anfang der neuen Lehre Komplikationen zu vermeiden — völlig absehen und mich beschränken auf das rein chemisch Interessante, welches sich vollzieht bei der Vereinigung von Phosphor mit Chlor.

Die erste Phase der Reaktion endet, wenn sich beide Elemente im molekularen Verhältnis von P : Cl = 1 : 3 gebunden haben, der einfachen Formel PCl_3 gemäß. Dementsprechend gibt man der Substanz die Konstitutionsformel $P \begin{matrix} \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$ — weil's einmal so bequemer ist —

---

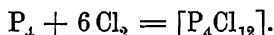
[1]) Berthelot u. Lonquine, Compt. rend. **75**, 100; C. B. **1872**, 515; J. B. **1872**, 70.

[2]) J. Thomsen, Ber. **16**, 37; J. B. **1883**, 156.

[3]) H. W. Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. **131**, 277 u. 408 [1867]; Z. Chem. **1868**, 188; J. B. **1867**, 76.

und behauptet daraufhin weiter: der Phosphor ist auch ein dreiwertiges Element; denn er verbindet sich ja mit drei Atomen des monovalenten Chlors.

Dieser Schluß ist indessen vollkommen falsch. Phosphor ist und kann in der Formel gar nicht dreiwertig, sondern muß — seiner Stellung im periodischen System gemäß — unter allen Umständen fünfwertig sein, sowie Chlor stets siebenwertig ist. Denn der Verlauf der Reaktion ist, vom vieratomigen Phosphormolekül ausgehend, folgendermaßen zu formulieren:

$$P_4 + 6\,Cl_2 = [P_4Cl_{12}].$$

Seine Bildungswärme wird durch die Gleichung ausgedrückt: $P + Cl_3 = PCl_3$ (flüss.) . . . + 75 300 cal.[1]).

Im flüssigen Aggregatzustande ist PCl_3 zum mindesten zweimolekülig. Der größere Komplex (Fig. 268) zerfällt also sofort bei Tem-

Fig. 268.

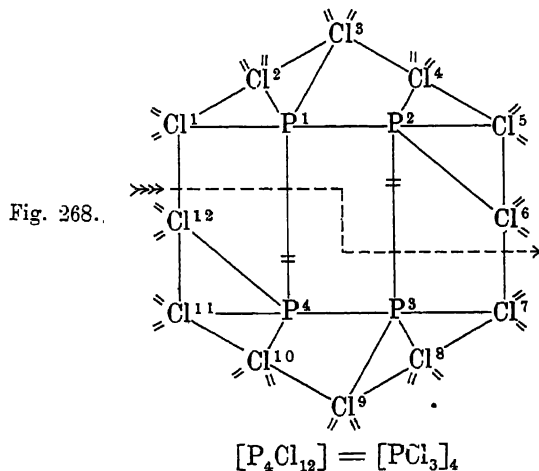
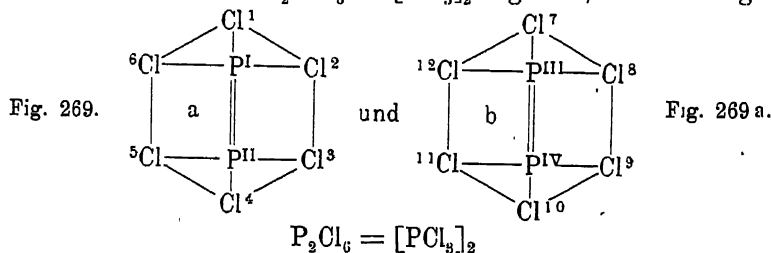
$$[P_4Cl_{12}] = [PCl_3]_4$$

peraturen, die zwischen seiner festen und gasförmigen Gestalt liegen, in die beiden Teilstücke: $P_2 \cdot Cl_6 = [PCl_3]_2$ Fig. 268, der Richtung des

Fig. 269. Fig. 269 a.

$$P_2Cl_6 = [PCl_3]_2$$

---

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 322; Ber. **16**, 37 [1883]; J. B. **1883**, 155.

Pfeiles entsprechend. Dabei ist es selbstverständlich, daß sich die gesprengten Bindungen zwischen P^{I}—P^{IV}; P^{II}—P^{III}; Cl^{6}—Cl^{7}; Cl^{12}—Cl^{1} wieder neugeordnet Fig. 269 u. 270 zusammenschließen. Dadurch wird die Verkettung der Phosphoratome zu einer doppelten. Dann aber müssen sich auch die Chloratome 6 mit 1 und 7 mit 12 verkuppeln, damit sich wieder der alles beherrschende „Sechserring" (Prisma oder Oktaeder), in diesem Falle das „Zentrodiphospho-perizyklochlorol" — die planimetrische Projektion der prismatischen Bausteine in der Welt chemischer Verbindungen — bilden kann.

Bestimmt man die Dampfdichte des Phosphortrichlorides nach der Dumasschen Methode bei höherer Temperatur, so spalten die Thermonen das Doppelmolekül in die zwei Teile der Fig. 270. Das

Fig. 270.

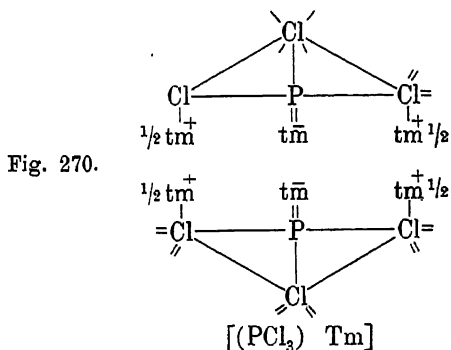
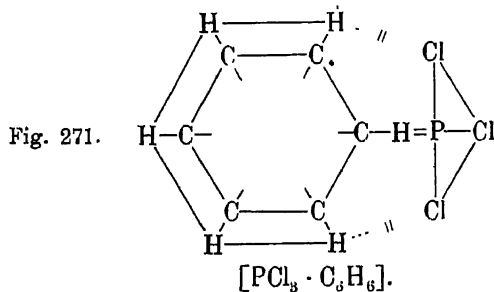
[(PCl_3) Tm]

gleiche findet statt beim Lösen in Benzol (Molekulardepression = 0,63)[1]), wobei sich in entsprechender Weise zweiwertige Benzolane anlagern zu den Teilstücken der Fig. 271.

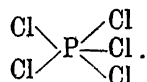
Fig. 271.

[$PCl_3 \cdot C_6H_6$].

Kühlt man im ersteren Falle ab, so vereinigen sich die locker gebundenen +- und —-Thermonen wieder zu gemeinem, labilem

[1]) Pickering, Ber. **24**, 1469; C. B. **1891**, II, 7.

stets aber mit Materie verbundenem (±)-Wärmestoff, wodurch das ursprüngliche Doppelmolekül $[Cl_3P]_2$ wiederhergestellt wird. Das gleiche findet statt, wenn man das Lösungsmittel — Benzol — durch Abdestillieren verjagt.

Von besonderem Interesse ist die weitere Chlorierung des Phosphortrichlorids, welche sich — der herrschenden Anschauung gemäß — nach der Gleichung: $\overset{III}{P}Cl_3 + Cl_2 = \overset{V}{P}Cl_5$ vollzieht. Dabei soll dann — die Frage nach dem wieso bleibt unbeantwortet — der dreiwertige Phosphor in den fünfwertigen übergehen. Der neue Körper erhält daher die Konstitutionsformel:

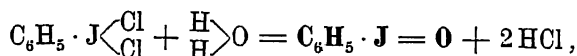
$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!>\! P \!\!\begin{matrix} \diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

Auch diese Formel an sich ist ohne weiteres vom erkenntnistheoretischen Standpunkte aus zu verwerfen, da die bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz unter keinen Umständen monomolekular ist; denn noch bei 170—172° sind die erhaltenen Zahlen weit entfernt von denen der normalen Dampfdichten[1]).

Welche wahre Konstitutionsformel ist denn nun aber dem Phosphorpentachlorid zuzuerteilen, wenn bereits im Phosphortrichlorid der Phosphor fünfwertig ist?

Das ergibt sich ohne weiteres aus den Erfahrungen der organischen Chemie über die Bildung von Jodosoverbindungen nach den wichtigen Untersuchungen Willgeroths und aus der Tatsache, daß bei einer Temperatur von 300° eine vollkommene Dissoziation (St. Claire-Deville 1857) des PCl_5 in gleiche Volume gasförmigen Phosphortrichlorides und Cl_2 eingetreten ist[2]).

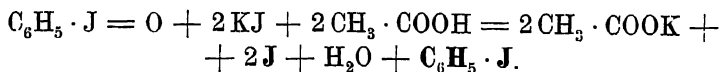
Leitet man in eine chloroformige Lösung von Jodbenzol Chlor ein, so bildet sich das Additionsprodukt: $C_6H_5 \cdot J\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$, welches, auf 80° erhitzt, Chlor abzuscheiden beginnt und es bei 120° gänzlich verliert. Mit wäßriger Alkalilauge geschüttelt, geht es in Jodosobenzol über:

$$C_6H_5 \cdot J\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!O = \mathbf{C_6H_5 \cdot J = O} + 2\,HCl,$$

---

[1]) Cahours, Ann. Chim. Phys. **141**, 42 [1867].

[2]) Cahours, Ann. Chim. Phys. (3) **20**, 369 [1847]; Journ. f. prakt. Chem. **41**, 368 [1847]; Pharm. C. B. **1847**, 618; J. B. **1847/48**, 363.

welches in Gegenwart oxydierbarer Substanzen glatt und leicht seinen ganzen Sauerstoff abgibt:

$$C_6H_5 \cdot J = O + 2\,KJ + 2\,CH_3 \cdot COOH = 2\,CH_3 \cdot COOK + \\ + 2\,J + H_2O + C_6H_5 \cdot J.$$

Etwas ganz Aehnliches vollzieht sich bei dem seither falsch interpretierten *Vorgang der Einwirkung von Chlor auf Jodkalium in wäßriger Lösung*. Der Verlauf der Reaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichungen:

$$1.\ KJ + Cl = KCl + J. \quad 2.\ J + Cl_3 = J\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -Cl.\\ \diagdown Cl\end{array}$$

$$3.\ JCl_3 + Cl_2 = J\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -Cl\begin{array}{l}\cdot Cl\\ \cdot Cl\end{array}\\ \diagdown Cl\end{array} \quad 4.\ J\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -Cl\begin{array}{l}\cdot Cl\\ \cdot Cl\end{array}\\ \diagdown Cl\end{array} + H_2O =$$

$$= 2\,HCl + J\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -Cl = O.\\ \diagdown Cl\end{array} \quad 5.\ J\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -ClO\\ \diagdown Cl\end{array} + 2\,H_2O = 2\,HCl +$$

$$+ J\begin{array}{l}\diagup OH\\ -Cl : O.\\ \diagdown OH\end{array} \quad 6.\ J\begin{array}{l}\diagup OH\\ -Cl = O\\ \diagdown OH\end{array} = H_2O + J\begin{array}{l}\diagup O\\ -Cl.\\ \diagdown O\end{array}$$

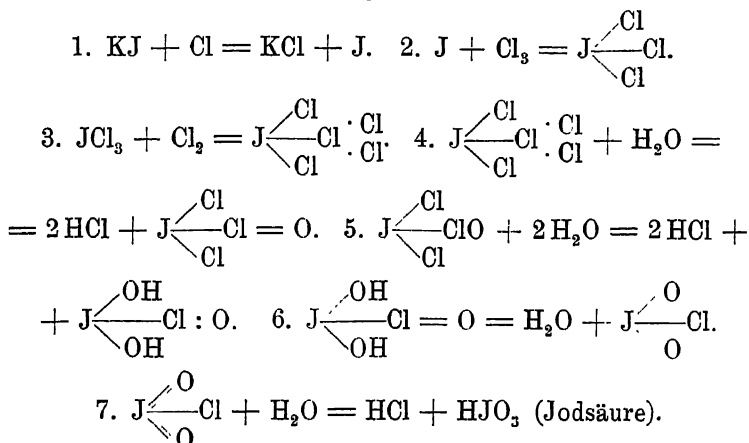
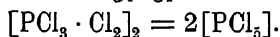
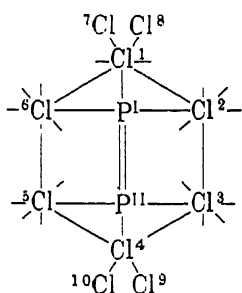
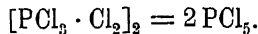
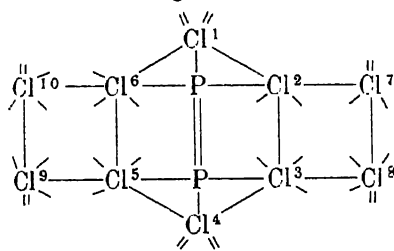
$$7.\ J\begin{array}{l}\diagup O\\ -Cl\\ \diagdown O\end{array} + H_2O = HCl + HJO_3\ \text{(Jodsäure).}$$

Vollkommen analog verläuft der Prozeß bei der Bildung von festem *Phosphorpentachlorid* aus flüssigem „*Trichlorid*". *Nicht die Phosphoratome addieren das im Ueberschuß hinzutretende Chlor, sondern Chloratome binden verhältnismäßig locker ein weiteres Chlormolekül.* Das kann — rein theoretisch — auf zwei Arten geschehen, den Fig. 272 und 273 entsprechend:

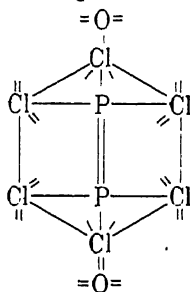
Fig. 272. $[PCl_3 \cdot Cl_2]_2 = 2\,[PCl_5]$.

Fig. 273. $[PCl_3 \cdot Cl_2]_2 = 2\,PCl_5$.

Da natürlich die Atome acht und neun der Fig. 272 mit 2 und 3, sieben und zehn mit 5 und 6 — ebenso wie eins und vier (Fig. 273) mit 7, 8, 9 und 10 in Relation treten, so wird sich der Uebergang der einen Form in die andere mit Leichtigkeit vollziehen. Darauf deutet die Tatsache hin, daß „Phosphorpentachlorid“ entweder in durchsichtigen Säulen oder in durchsichtigen quadratischen Tafeln kristallisiert; denn Bimorphismus ist stets ein Zeichen dafür, daß Atomverschiebungen im inneren Bau desselben Körpers vor sich gegangen sind.

Mit diesen neuen Bülowschen Formeln des Fünffachchlorphosphors stehen seine hervorstechenden Eigenschaften in vollem Einklange: der völlige Zerfall in PCl_3 und Cl_2 beim Erhitzen auf Temperaturen über 300° (Thermonenmassenwirkung wie beim Dichlorjodbenzol) und die Abspaltung der besonders gebundenen zwei Chloratome beim Behandeln mit Wasser (Aquanenmassenwirkung) unter Bildung von $PCl_3{=}O$.

Den weiteren Umwandlungen lege ich, im Anschluß an die Jodosoverbindungen, die Formel Fig. 272, S. 161 zugrunde.

Dementsprechend kommt dem Phosphoroxychlorid die Formel Fig. 274 zu.

Fig. 274.

„Phosphoroxychlorid“ = $[PCl_3O]_2$.

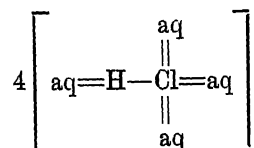
Hier an dieser Stelle zeigt es sich unzweideutig, wie richtig die frühere Behauptung war, daß die dem $POCl_3$ zugrunde liegenden PCl_3 und PCl_5 nicht mono-, sondern dimolekular sind; denn nach Oddo und Serra[1]) findet man das Molekulargewicht des Phosphoroxychlorids nach der Siedepunktsbestimmungsmethode in Tetrachlormethan zu 326, 325, 362, 325 und 345; in Benzol zu 283, 301, 288, 296 und 309, während es nach der Gefrierpunkts-

[1]) Gaz. chim. ital **29**, II, 320; C. B. **1899**, II, 1090; Gaz. chim. ital. **31**, II 222; C. B. **1901**, II, 1194.

methode in $\mathbf{C_6H_6}$ die Molekulargröße 149, 152 und 154 ergab. Berechnet sind für $POCl_3$ 153,5 und für $[POCl_3]_2$ 317.

In letzterem Falle können — bei niederer Temperatur — die Benzolane $[C_6H_6]\rightleftarrows$ ihre spaltende Wirkung gründlicher ausüben und sich mit den $POCl_3$-Hälften zu dem labilen Additionsprodukt $[PCl_3O \cdot n\,C_6H_5]$ verbinden, aus dem bei der Siedepunktstemperatur des Lösungsmittels die gekuppelten Benzolane wieder abgespalten werden. Dann vereinigen sich die monomolekularen PCl_3O-Gruppen unter Loslösung von Thermonen wieder zum Doppelmolekül: $[PCl_3O \cdot m\,tm]_2$.

Durch längeres Kochen mit Wasser geht Phosphoroxychlorid in Orthophosphorsäure über. Jedes sich umwandelnde Molekül muß deshalb, um in Lösung gehen zu können, vollkommen aquaniert sein. Dadurch wird das Molekulargefüge weitgehend gelockert und für Umsetzungen vorbereitet. Unter diesen Umständen werden die vier Chloratome 2, 3, 5, 6 als

$$4\left[\begin{array}{c} \mathrm{aq} \\ \| \\ \mathrm{aq{=}H{-}Cl{=}aq} \\ \| \\ \mathrm{aq} \end{array}\right]$$

herausgenommen und durch

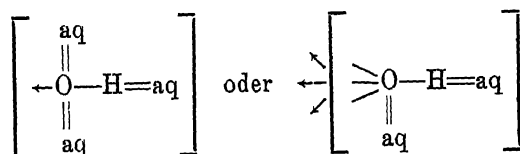
$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{aq} \\ \| \\ \leftarrow\mathrm{O{-}H{=}aq} \\ \| \\ \mathrm{aq} \end{array}\right] \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c}\nwarrow \\ \leftarrow \\ \swarrow\end{array}\left[\begin{array}{c} \geqq\mathrm{O{-}H{=}aq} \\ \| \\ \mathrm{aq} \end{array}\right]$$

ersetzt, so daß als Zwischenprodukt der Körper: $[H_4P_2O_6 = Cl_2]$ (Fig. 275) entsteht.

Fig. 275.

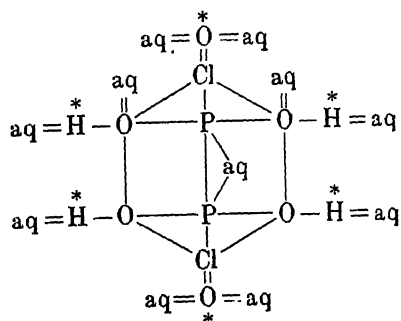
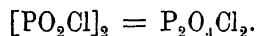
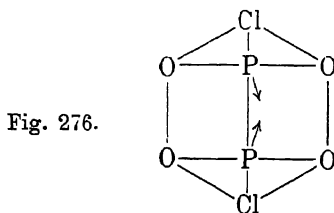
```
                    *
                aq = O = aq
                     ||
           aq        Cl        aq
       *   ||      /  |  \     ||   *
  aq = H — O ——————— P ——————— O — H = aq
           |          \         |
           |           aq       |
       *   |          /         |   *
  aq = H — O ——————— P ——————— O — H = aq
                  \   |   /
                     Cl
                     ||
                aq = O = aq
                    *
```

Aus ihm wird, unter Austritt von zwei Molekülen Aquan ** zunächst die Substanz $[P_2O_4Cl_2] = 2[PO_2Cl]$, deren Konstitutionsformel der Fig. 276 entspricht.

Fig. 276.

$$[PO_2Cl]_2 = P_2O_4Cl_2.$$

Von diesem Körper ist es nur noch ein Schritt zur Phosphorsäure selber; denn auch auf ihn wirken die Aquane oder ihre mehrwertigen Formen, indem sie noch einmal die beiden paraständigen Chloratome als Salzsäure herausnehmen. An ihre Stelle tritt die Gruppe:

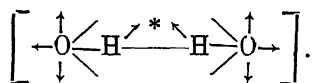
[—O—H—*—H—O—].

Die beiden wagerecht stehenden para-Valenzen des Sauerstoffes verbinden sich mit den Phosphoratomen, die nach oben und unten gerichteten [O] mit den Ringsauerstoffen 2, 3, 5, 6 und die beiden übriggebliebenen Wasserstoffwertigkeiten [H—*—H] mit dem Stern vereinigen sich mit den Phosphormolekülen zu der schematischen Fig. 277.

Fig. 277.

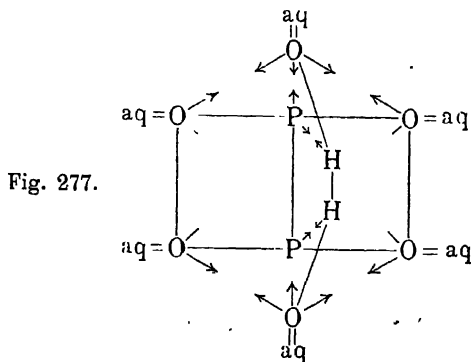
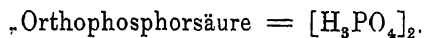
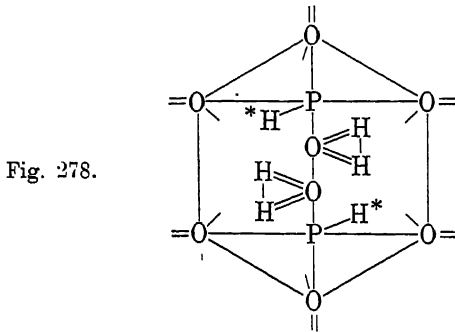
$$[P_2O_4 + (OH)_2]$$

Dann sind ja nur noch zwei Moleküle Wasser aufzunehmen, um zur Orthophosphorsäure (Fig. 278) zu gelangen.

Fig. 278.

Orthophosphorsäure = $[H_3PO_4]_2$.

Selbstverständlich spielen sich alle die geschilderten Reaktionen der Umwandlung von Phosphorpentachlorid in Orthophosphorsäure neben- und nacheinander ab.

2. Kohlensäure $[H_2CO_3]$, (schweflige Säure $[H_2SO_3]$ u. dgl.).

Während die Abspaltung von Wasser aus der Phosphorsäure immerhin noch einer beträchtlichen Zufuhr von Wärme bedarf, gehen H_2CO_3 und H_2SO_3 schon bei dem leisesten Anstoß in ihre Anhydride über. Diese Tatsache steht in gar keinem Verhältnis zu den ihnen noch heute zugeschriebenen Konstitutionsformeln $O{=}C{<}{}^{OH}_{OH}$ und $O{=}S{<}{}^{OH}_{OH}$, in denen Kohlenstoff und Schwefel als vierwertige Elemente auftreten.

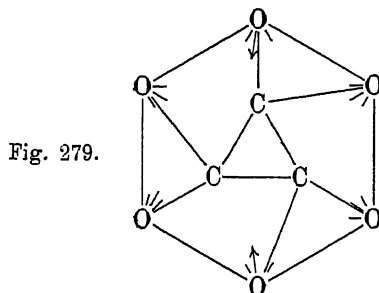
Man spricht von „schwachen“ Säuren und von alkalisch reagierenden, „neutralen“, sekundären Salzen, ohne zu bedenken, daß diese Tatsachen durch die aufgestellten Konstitutionsformeln nicht zum Ausdruck kommen.

Was wollte man auch machen, ohne dem Sauerstoff die ihm gehörende Valenz zu geben? Zwar hat man — im vollen Bewußtsein der Unzulänglichkeit der herrschenden Theorie — nach neuer Formulierung gesucht, die indessen dem wahren Aufbau, der falschen Grundlagen wegen, auch nicht nahekommen konnte.

Wenn wir bedenken, daß der Weg vom Phosphorpentoxyd zur Metaphosphorsäure durch Einschiebung des aufgespaltenen H_2O-Mole-

küls stattfindet, so brauchen wir dieselbe Reaktion nur auf die vorliegenden Fälle zu übertragen.

Flüssiges Kohlendioxyd ist mindestens zweimolekülig, festes polymolekular dreimolekülig (?) Fig. 279, und

Fig. 279.

$[CO_2]_3$: fest

der gasförmige Körper Fig. 280, der sich beim Uebergang vom zweiten in den dritten Aggregatzustand mit der genügenden Menge

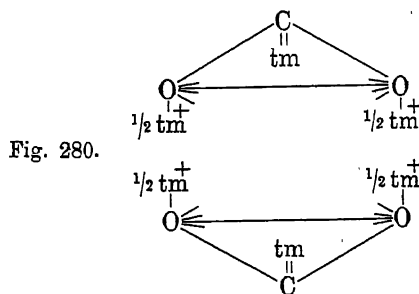
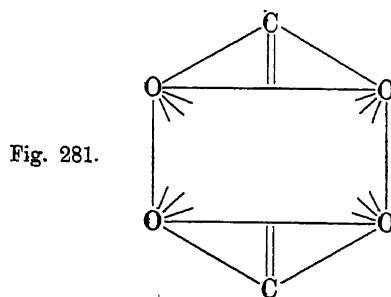



Fig. 280.

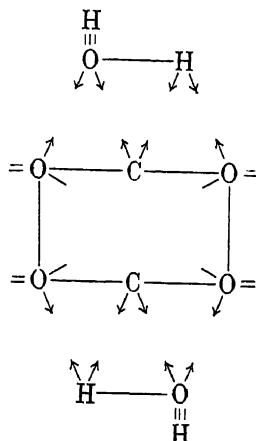
CO_2: gasförmig

von Thermonen (Wärmestoff) beladen hat, ist — wie bekannt — monomolekular.

Lagert sich an Zustand II (Fig. 281), von dem wir annehmen

Fig. 281.

$[CO_2]_2$: flüssig

müssen, daß er in wäßriger Lösung im Ueberschuß vorhanden ist, aktives Aquan an, so werden bei diesem Vorgang nicht nur die beiden Paare der para-Valenzen der Kohlenstoffatome, sondern auch die Wertigkeiten der benachbarten Sauerstoffatome in Anspruch genommen. Der Aquanierungsprozeß des „Kohlendioxydes" zur „Kohlensäure" vollzieht sich im Sinne der Bilder Fig. 282—284.

Fig. 282.

$[CO_2]_2$: Zwischenstadium.

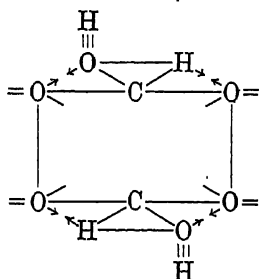



Fig. 283. $[H_2CO_3]_2$: labile Phase.

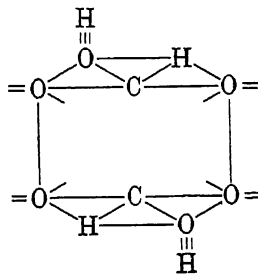



Fig. 284. $[H_2CO_3]_2$: Kohlensäure.

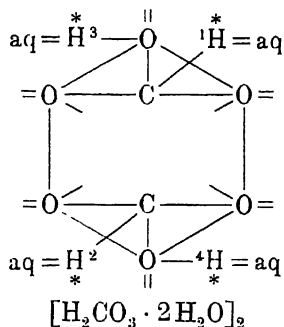
Wir ersehen aus Fig. 283, daß ein solcher Körper mit ganz besonderer Leichtigkeit zerfallen muß, der Gleichung $H_2CO_3 = H_2O + CO_2$ gemäß.

Wird Fig. 284 an den wichtigsten Stellen mit Aquanen beladen, so kommen wir zu Fig. 285, S. 168 die uns zeigt, daß in der „Kohlensäure" wei Wasserstoffatome 1 und 2 vorhanden sind, die in direkter Bindung mit den zentralen Kohlenstoffen des

„Zentrodikarbo-oxygenolringes“ stehen, während die beiden anderen 3 und 4 nur indirekt, durch Vermittlung paraständiger Sauer-

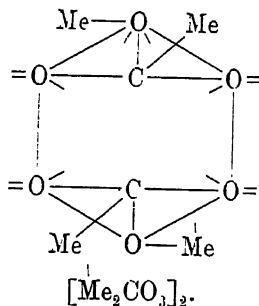
Fig. 285.

```
       *         ||      *
  aq = H³ ——— O     ¹H = aq
            /   | \ /
           /    |  X
          /     | / \
  =O <——————— C ———————> O =
   |  \                /  |
   |                      |
   |                      |
   |  /                \  |
  =O <——————— C ———————> O =
      \  /      |     /
        X       |    /
       /  \     |   /
  aq = H²     O ——— ⁴H = aq
       *       ||      *
```

$[H_2CO_3 \cdot 2\,H_2O]_2$

stoffe, an ihn gekuppelt sind. Mit anderen Worten: In der Kohlensäure $(H_2CO_3)_2$ sind zwei an sich stark saure Wasserstoffatome vorhanden, deren Azidität jedoch durch die basisch wirkende OH-Gruppe entsprechend zurückgedrängt wird. Daher die Bezeichnung: schwache Säure, daher der Befund, daß sein saures Natriumsalz neutral, das „neutrale“ aber alkalisch reagiert!

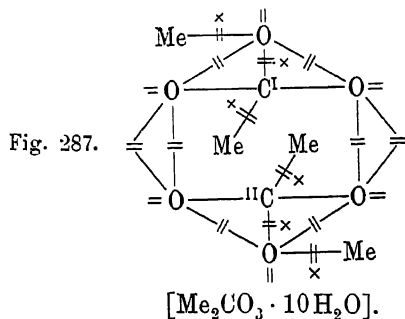
Allen wasserfreien Salzen der Kohlensäure liegt die mehr oder weniger thermonisierte, allgemeine Konstitutionsformel Fig. 286 zugrunde.

Fig. 286.

$[Me_2CO_3]_2$.

Findet weitestgehende, übernormale Aquanierung statt, so können sich ja grundsätzlich zwischen alle Bindungen zweier Elemente der Konstitutionsformel Fig. 286 $\rightleftarrows O\langle{}^{H}_{H}$-Moleküle einschieben, mit Ausnahme derjenigen, welche die Zentral-C-Atome mit den unmittelbar benachbarten vier reinen Sauerstoffen verkuppeln.

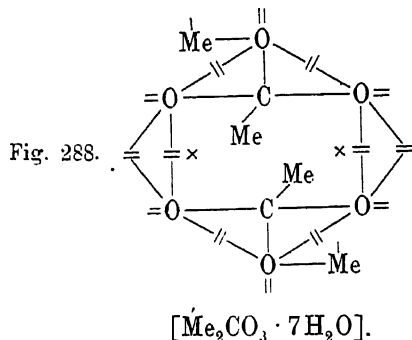
Das sind $C^1—O^2$, $C^1—O^6$, $C^2—O^3$, $C^2—O^5$. Daraus folgt, daß einem solchen peraquanierten Karbonate rein theoretisch die allgemeine Formel $[\acute{Me}_2CO_3 \cdot 10\,H_2O]$ Fig. 287 zukommen muß.

Fig. 287.

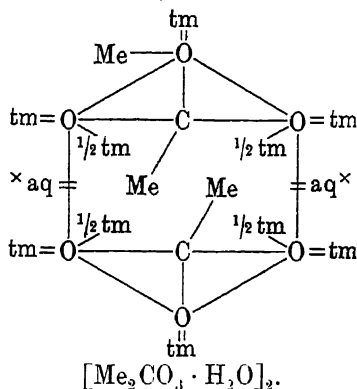
$[Me_2CO_3 \cdot 10H_2O]$.

Und wenn wir die aufgenommenen Aquane einer kritischen Durchsicht unterziehen, so fallen die mit einem Stern (*) bezeichneten als von den anderen abweichend, in die Augen; denn s i e sind diejenigen, welche schon hier die I o n i s a t i o n in wäßriger Lösung, in die Zerfallstücke C_2O_4—Me_2— und $(OMe)_2$, vorbereiten.

Irgendwelcher molekularen Aenderung werden also s i e zunächst zum Opfer fallen und zwar s o, daß der zweitniederen Aquanierung die Konstitutionsformel Fig. 288 zukommen muß:

Fig. 288.

$[\acute{Me}_2CO_3 \cdot 7H_2O]$.

Schreitet die Entwässerung (Entaquanierung) unter gleichzeitiger Thermonisierung — Beladung mit leicht gebundenem Wärmestoff: $\leftarrow[t\overset{+}{m}—t\overline{m}]\rightarrow$ — noch weiter vor, so sind die zwischen $O^2—O^3$ und $O^5—O^6$ eingeschobenen Aquane, hervorgehoben durch den *, deswegen ausgezeichnet, weil sie die beiden $[MeCO_3]$-Reste miteinander verkuppeln. D i e s e r v o r l e t z t e n P h a s e $[\acute{Me}_2CO_3 \cdot H_2O]_2$ (Fig. 289, S. 170)

folgt dann die letzte, wasserfreie $[Me_2CO_3]_{2n}$, zu deren Darstellung ja, im allgemeinen, die Anwendung höherer Temperaturen notwendig ist.

Fig. 289.

$[Me_2CO_3 \cdot H_2O]_2$.

All diesen rein theoretisch abgeleiteten Phasen kristallwasserhaltiger Verbindungen entsprechen die längst bekannten Natriumsalze der Kohlensäure: $[Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O]_2$ — Kristallsoda —, $[Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O]_2$, $[Na_2CO_3 \cdot H_2O]_2$ und $[Na_2CO_3]_{2n}$. Neben diesen sind noch andere dazwischenliegende „Kristallwasserstufen" bekannt geworden, die sich schwieriger erhalten lassen und leicht in eine der vier Hauptformen übergeführt werden können.

Noch eine interessante Tatsache mag hier berührt werden: Man hat zwei Arten von heptaaquanierten Natriumkarbonaten kennen gelernt: das gemeine, in klaren, durchsichtigen Rhomboedern kristallisierende Salz und das von Thomsen, Rammelsberg und Marignac hergestellte, welches in rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln des rhombischen Systemes erhalten werden kann.

Auch für diese Erscheinung hat die Bülowsche Theorie eine plausible Erklärung: denn je das eine der beiden in Fig. 288, S. 169 rein extramolekular gezeichneten H_2O-Paare, die zwischen O^2—O^3 und O^5—O^6 sitzen, wird ebenso locker gebunden sein wie die hydrolysierenden Aquane zwischen C^I—O^1 und C^{II}—O^4 (Fig. 287, S. 169) und nach dieser Richtung hin beim Entwässerungsvorgang mit jenen in Konkurrenz treten können. Geschieht das unter dem Zwang neuer, experimenteller Bedingungen, so tritt eben eine neue Kristallform auf.

Jacquelin will bei — 20° ein Salz erhalten haben, welches

mit 15 Wasser: [$Na_2CO_3 \cdot 15\,H_2O$] kristallisiert und leicht in das Dekahydrat übergeht. Da es von anderen Forschern nicht untersucht zu sein scheint, brauche ich auf seine Konstitution nicht einzugehen. Sollte sich seine Existenz bewahrheiten, so würde der Körper ein dankbares Objekt für physikalisch-chemische Untersuchungen sein.

In bezug auf die Lösungswärme der verschiedenen Natriumkarbonate verweise ich auf Thomson[1]).

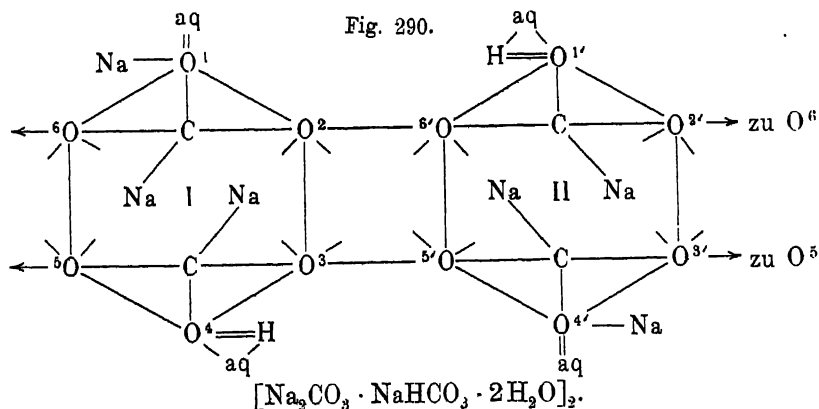
Im sekundären Natriumkarbonat $[Na_2CO_3]_{2n}$ hängt das eine der beiden Natrium natürlich am Kohlenstoff.

Nur ganz kurz will ich mich noch zu komplizierter zusammengesetzten Karbonaten wenden, um an einem beliebig herausgegriffenen Beispiele die Konstruktion ihrer Konstitutionsformeln zu zeigen. Wir kennen das in prachtvollen, wasserklaren Säulen kristallisierende Salz: [$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$]. Wenn seine molekulare Zusammensetzung der angegebenen Formel entspricht, so ist seine Existenz an und für sich, den einfachen Karbonatformeln $[Me_2CO_3 \cdot n\,aq]_2$ der vorstehenden Figuren sich anpassend, als $[Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O]_2$ zu schreiben.

Ein stabileres — d. h. völlig symmetrisches und aus diesem Grunde wahrscheinlicheres — Molekulargefüge erhält man, wenn man die Bruttoformel auch dieses Salzes verdoppelt.

Dann muß ihm die Konstitution der Fig. 290 zukommen.

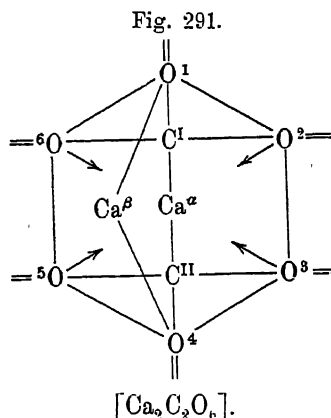
Fig. 290.

$[Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O]_2$.

In planimetrischer Projektion deckt sich der „Zentrodikarbooxygenolring“ I mit dem von II. Unter diesen Umständen sind auch O^6 mit $O^{2'}$, O^5 mit $O^{3'}$ unter sich verbunden, gleich wie O^6 mit $O^{3'}$ und O^5 mit $O^{2'}$.

[1]) Ber. **11**, 2042 [1878].

Zum Schluß möchte ich noch das Kalziumkarbonat besprechen, welches ja in der Natur in ungeheuren Mengen und in recht verschiedenen amorphen und kristallinischen Formen vorkommt. Die letzte Tatsache läßt auf einen ebenso verschiedenen Molekularbau schließen (Seite 170), obgleich ein Blick auf die Grundformel Fig. 291 lehrt, daß sie, als solche, nur in einer einzigen Grundform existieren kann.

Fig. 291.

$[Ca_2C_2O_6]$.

Wie sind diese beiden sich scheinbar widersprechenden Dinge erkenntnistheoretisch zu vereinigen?

Wenn wir weiterhin noch bedenken wollen, daß die Lösungswärme des Kalziumkarbonates verschwindend klein ist und deshalb nicht in Erscheinung tritt, so ergibt sich aus der Summe dieser Tatsachen die Folgerung: Wenn die innere, gegenseitige Lagerung der Kalzium-, Kohlen- und Sauerstoffmoleküle keinerlei Aenderung zuläßt und die restierenden fünften und sechsten Valenzen der Oxygenolringsauerstoffatome weder reaktionsfähige Aquane noch Thermonen tragen, so können sie nur dazu dienen, noch ein zweites (oder mehrere) gleich zusammengesetzte Moleküle mit diesem ersten zu verketten.

Gegen diese Folgerung spricht nicht nur nichts, sondern sie wird unterstützt durch die Tatsache, daß die meisten festen löslichen Salze als ein Mehrfaches der einfachsten Bruttoformel erkannt worden sind. Wir haben Kalziumkarbonat demgemäß: $\{[CaCO_3]_2\}_2$ oder besser $[Ca_2C_2O_6]_2$ zu schreiben und uns dann zu fragen: „Wie sieht ein solcher Körper im Raume aus?“

Zur Vereinfachung der Anschauung müssen wir die körperliche Form der planimetrischen Fig. 291 ins Auge fassen: Wird Dreieck

$O^1O^2O^6$ aus der Ebene in den uns zugekehrten Raum um die Achse $O^2C^IO^6$ um 90^0 gedreht und geschieht dasselbe mit $O^4O^5O^3$, so wird die Entfernung zwischen O^1 und O^4 gleich derjenigen von $O^2—O^3$ und $O^5—O^6$, d. h. man erhält ein Prisma mit gleichen Winkeln der Abschnittsflächen und neun gleich langen Kanten: $O^1O^2=O^2O^6=O^6O^1=O^2O^3=O^1O^4=O^5O^6=O^3O^4=O^4O^5=O^5O^3$. Projizieren wir es im „darstellend-analytisch-geometrischen" Sinne auf die drei Ebenen (I, II, III) des Raumes, so erhalten wir das Bild Fig. 292.

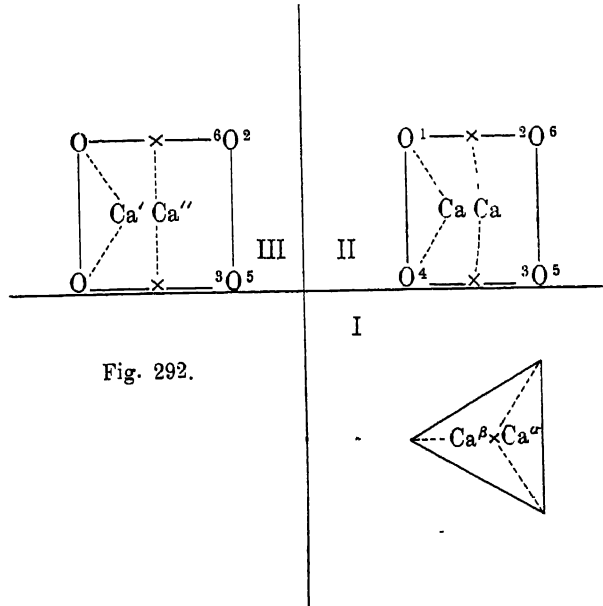



Fig. 292.

Wenn im Molekularbau des Kalziumkarbonates eine absolute Symmetrie herrschte, so würden die Kohlenstoffe ++ eine dementsprechende Stellung innerhalb des Prismas einnehmen. Diese reine Symmetrie aber ist gestört durch die ungleichartig gebundenen Kalziumatome. Ca^α ist mit den zentralen C^I und C^{II}, Ca^β mit den peripheren O^1 und O^4 verbunden. Daraus ergibt sich mit Notwendigkeit eine, wenn auch noch so geringe innere Unsymmetrie, die ich — in durchaus übertriebener Form — durch die Grundrißprojektion in Ebene I (Fig. 293, S. 174) wiedergeben will.

Das Kohlenstoffatom C^I säße unter diesen Umständen — wie im planimetrischen Bilde — genau zwischen O^2 und O^6, und in seiner

unmittelbaren Nähe befände sich Kalzium α, während Kalzium β bei O^1 steht.

Wenn nun ein so durch Projektion auf Ebene I dargestelltes Prisma: $(Ca_2C_2O_6)$ sich mit einem gleichen Molekül $(Ca_2C_2O_6)$ ver-

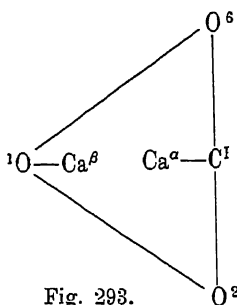
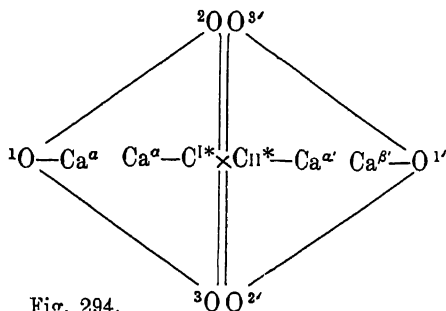



Fig. 293. Fig. 294.

binden will und muß, so kann das wegen der Gleichseitigkeit, Gleichwinkeligkeit und Gleichflächigkeit der Körper (von Drehungen abgesehen!) nur nach den folgenden Arten geschehen: 1. Fläche $O^2O^3O^5O^6$ des Prismas I legt sich mit Fläche $O^{2'}O^{3'}O^{5'}O^{6'}$ des

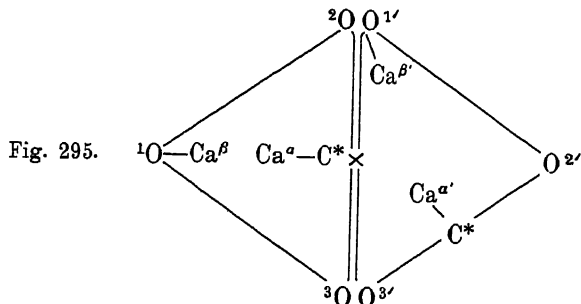



Fig. 295.

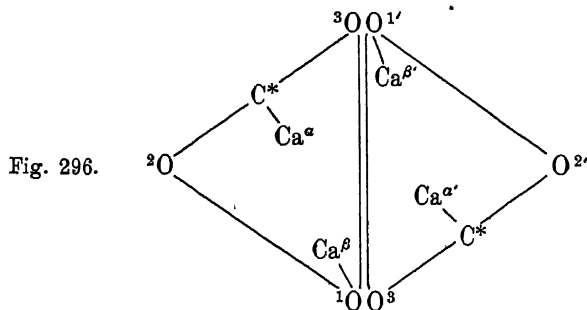
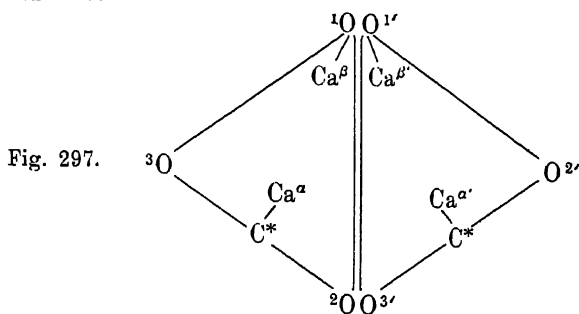



Fig. 296.

Prismas II zusammen, wobei sich die entsprechenden, noch freigebliebenen Sauerstoffvalenzen miteinander symmetrisch verkuppeln. So entsteht die Projektion Fig. 294.

Außerdem aber sind noch möglich die Lagerungen Fig. 295 296 und 297.

Fig. 297.

Damit ist die Summe der Möglichkeiten (ohne Achsendrehung) erschöpft. Jede Figur für sich würde ein besonderes Kristallsystem darstellen, von dem sich natürlich alle möglichen Formen ableiten können. So kommt es denn, daß wir vom kristallisierten Kalziumkarbonat zwei Hauptformen — den Arragonit und den Kalkspat — kennen, von denen sich durch Kanten- und Eckenschnitte, durch Verwachsung und Durchdringung, zum mindesten zwölf Nebenformen ableiten.

Wenn man endlich noch danach fragt, welche Aneinanderlagerungen (Achsendrehung eingeschlossen! — doppeltbrechender Kalkspat) zu dem Komplex $[Ca_2C_2O_6]_2$ die wahrscheinlichsten seien, dann kann die Antwort nur die sein: „dort, wo die Symmetrie am vollkommensten ist."

Alle möglichen sonstigen Kombinationen auf diesem und ähnlichen Gebieten anorganischer Forschung im voraus zu konstruieren, kann keine Schwierigkeiten mehr machen, und so herrscht denn von nun an auf dem weiten und breiten Gebiete der Welt chemischer Verbindungen eine einheitliche Auffassung, die ihren Ausdruck in rein zyklischen Formeln, den planimetrischen Projektionen geometrischer Moleküle (Prismen, Oktaeder und Pyramiden, siehe letzte Seiten des Werkes) findet.

Anorganische, aliphatische und aromatische Chemie sind — auf Grund der Sechswertigkeit des Sauerstoffes — von nun an einheitlich und untrennbar miteinander durch die neue Bülowsche Theorie verbunden!

V. Kapitel.

Organometall„ringe“ und die Chlorhomologen mehrkerniger zyklischer, anorganischer Verbindungen.

Daß die „Wernerschen Formeln“ und die „Wernersche Theorie“ dem Fortschritte der chemischen Wissenschaft die allerwesentlichsten Dienste getan haben, steht außer Frage. Der tiefgreifende Fehler des Ganzen liegt in der Annahme, daß die zugrunde liegenden körperlichen Metallsalze — ich spreche nicht von ihren Lösungen und Dämpfen — **einmolekülig** seien. Das sind sie nicht, sowie sie in der uns zugänglichen festen, kristallinischen, aquanierten Form — dem Ausgangsmaterial analytischer Bestimmungen — vorliegen. Die Körperlichkeit ist das Fundament, auf welches sich unsere Erkenntnistheorie aufbauen muß. Deshalb ist es unrichtig, dem festen Eisenchlorid die Formel seines monomolekularen Dampfes bei höherer Temperatur zu geben, anstatt es, physikalisch-chemischen Ergebnissen gemäß[1]), zum mindesten dimolekular sein zu lassen, der Formel Fe_2Cl_6 entsprechend. Eisen ist deshalb auch nicht dreiwertig, sondern, als ein der VIII. Gruppe angehörendes Element — wie sie alle, ohne Ausnahme — vierwertig und deshalb nach der allgemeinen Formel $\bar{C}l_3 \equiv [\overset{+}{F}e - \bar{F}e] \equiv \overset{+}{C}l_3$ zusammengesetzt. Unterwirft man es der Massenwirkung des elementaren Wärmestoffes[2]), so spaltet es sich in die Bestandteile $[(Cl_3\overset{+}{F}e) - t\overline{m}]_n$, und Eisen erscheint dem Beobachter, der seinen nachweisbar dimolekularen Zustand vernachlässigen **will,** als dreiwertiger Grundstoff.

Die durch diese und andere Tatsachen bedingte Unvollkommenheit Wernerscher Lehren lassen es vorwurfsfrei erklärlich erscheinen, daß trotz der sehr bedenklichen und bedauerlichen Hilfstheorie von den unpräzisierten Nebenvalenzen eine übergroße Anzahl „von Schmerzenskindern“ existieren, die sich den aufgestellten Regeln überhaupt nicht — oder nur durch ganz unwahrscheinliche Mittel — unterordnen lassen.

Gerade diesen Substanzen wende ich mich im Schlußkapitel zu und finde, daß ihre erkenntnistheoretische Behandlung zu den

---

[1]) Alex. Smith, Lehrbuch, 3. Aufl. S. 682.

[2]) A. a. O., Eine neue Theorie über die Wärme, die chemischen Elemente und die Beziehungen beider zu einander. Bülow.

allerinteressantesten Resultaten führt, wenn man die Grundlehre der neuen Theorie in mathematisch-logischer Betrachtungsweise auf sie überträgt.

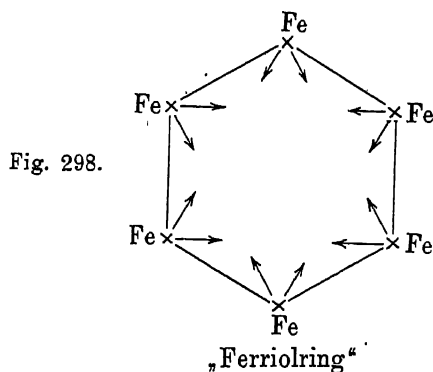
Zunächst möge die Erörterung klassischer Beispiele zu deutlicherer Einsicht in die Endresultate führen, als die Voranstellung einer Theorie, welche der Sachlage ihre Entstehung verdankt.

Es gibt eine wohlcharakterisierte Verbindung, welche die Wernersche Formel $\left[Fe_3{}^{(COOCH_3)_6}_{(OH)_2}\right]Cl + 8\,H_2O$ erhalten hat. Verdoppeln wir sie, so kommen wir zum $\left[Fe_6{}^{[(COOCH_3)_2]_6}_{(OH)_4}\right]Cl_2 + 16\,H_2O$, wodurch mit aller nötigen Schärfe zum Ausdruck gebracht wird, daß im ganzen nur zwei Chloratome als Ionen vorhanden sind, und daß sich, ohne Schaden für das innerhalb der eckigen Klammern selber stehende Molekül, auch die 16 Kristallwasser werden entfernen lassen. Hydroxyl, Eisen und Essigsäurerest aber sind so fest miteinander verkuppelt, daß nichts herausgenommen werden kann, ohne daß das Ganze zusammenbricht.

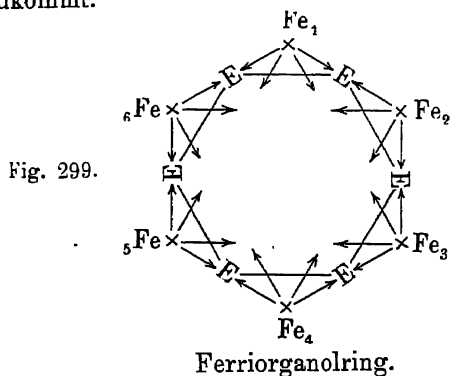
Diese sich auf analytische Befunde gründende Tatsache läßt die Annahme zu, daß das vierwertige Eisen, und eine Reihe anderer ihm ähnlicher Metalle der VIII. Reihe des revidierten periodischen Systemes, unter bestimmten Bedingungen völlig ähnliche planimetrische Projektionsbilder zu geben haben, wie wir sie den durch das eingehendste Studium der aromatischen karbozyklischen und heterozyklischen wohlbegründeten Formeln zuerteilen.

Das theoretische Fundament dieser „Fe_3-Verbindungen“ ist also ein dem Benzol gleicher Ferriolring Fig. 298. Er besitzt in dieser normalen Form zwölf verfügbare Valenzen, die in der verschiedensten

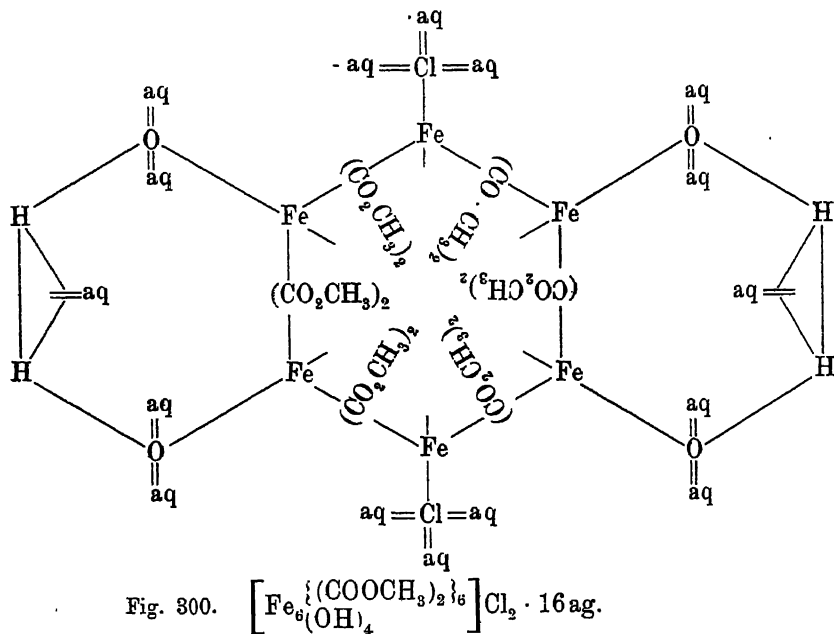
Fig. 298.

„Ferriolring“

Weise abgesättigt werden können. Daraus ergibt sich eine überaus große Fülle von Möglichkeiten.

Um indessen dem Ferriol die rechte Beständigkeit zu geben, scheint es nötig zu sein, daß sich zwischen seine einzelnen Glieder zwei- oder mehrwertige Reste organischer Verbindungen — im vorliegenden Falle die zweimolekülige Essigsäure $\overset{''}{E}_2$ — einschieben, wodurch dann ein Ferriorganolring entsteht, dem die Form Fig. 299 zukommt.

Fig. 299.

Ferriorganolring.

Der sechsgliedrige Organolring ist so zu einem wesentlichen Bestandteile des sechsgliedrigen Ferriolringes geworden. Die Schädigung des einen bedingt die Schädigung des anderen!

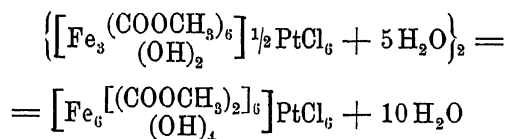
Fig. 300. $\left[Fe_6\begin{Bmatrix}(COOCH_3)_2\end{Bmatrix}_6 (OH)_4\right]Cl_2 \cdot 16ag.$

Wie im Benzolringe gibt es auch hier: ortho-, meta- und para-Stellungen, von denen die ersten und letzten — wie dort — bevorzugt sind.

Gliedern sich die vier Hydroxylgruppen anthrazenoid an Fe 2—3 und 5—6 Fig. 299 an, und verketten sich die ionisierbaren beiden Chlore mit den restlichen para-Ferriatomen, während die dann noch frei bleibenden Valenzen von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff durch Aquane abgesättigt sind, dann kommen wir mit Notwendigkeit zur erkenntnistheoretischen Formel Fig. 300.

Da diese Formel der des Anthrazens ähnelt, so bezeichnete ich sie als „anthrazenoid“; aber sie unterscheidet sich von dieser immerhin ganz wesentlich dadurch, daß die beiden flankierenden Ringe ausgesprochen heterozyklisch sind, da sie aus einer einzelnen Ferriorganolgruppe und aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen.

Vom vorhergehend behandelten Salz (Chlorid) unterscheidet sich das Chloroplatinat:

$$\left\{\left[Fe_3{}^{(COOCH_3)_6}_{(OH)_2}\right]{}^1\!/_2\,PtCl_6 + 5\,H_2O\right\}_2 =$$

$$= \left[Fe_6{}^{[(COOCH_3)_2]_6}_{(OH)_4}\right]PtCl_6 + 10\,H_2O$$

nur unwesentlich: An Stelle von zwei ionisierbaren Chloratomen steht der zweiwertige $PtCl_6$-Rest, der entaquanierend — wie auch bei anderen Gelegenheiten — wirkt; denn im ganzen Molekül befinden sich nur zehn Aquane, d. h. diejenigen sechs weniger, welche — im vorhergehenden Beispiel Fig. 300 — mit den Chloren der Salzsäurereste verbunden waren.

Der $\overset{II}{PtCl_6}$-Rest ist also in sich so besonders versteift, daß ihn die Aquane bei seiner Abscheidung aus der wäßrigen Lösung im Stich gelassen haben. Dementsprechend bekommt er die Konstitutionsformel Fig. 301 S. 180 und das obige Salz den erkenntnistheoretischen Ausdruck Fig. 302 S. 180.

Vielleicht ist es auch wert, sich der Konstruktion des mit einem Molekül kristallisierenden komplexen Salzes: [Hexabenzoatomonooxoferri]perchlorat-benzoates zuzuwenden, dem die Wernersche Formel:

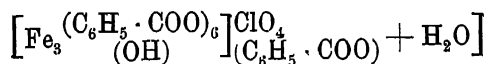
$$\left[\left[Fe_3{}^{(C_6H_5\cdot COO)_6}_{(OH)}\right]^{ClO_4}_{(C_6H_5\cdot COO)} + H_2O\right]$$

zukommt, die nach Bülow — wie immer — zu verdoppeln ist, wenn das Salz in fester kristallisierter Form abgeschieden wird und

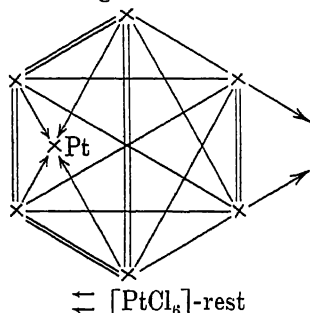
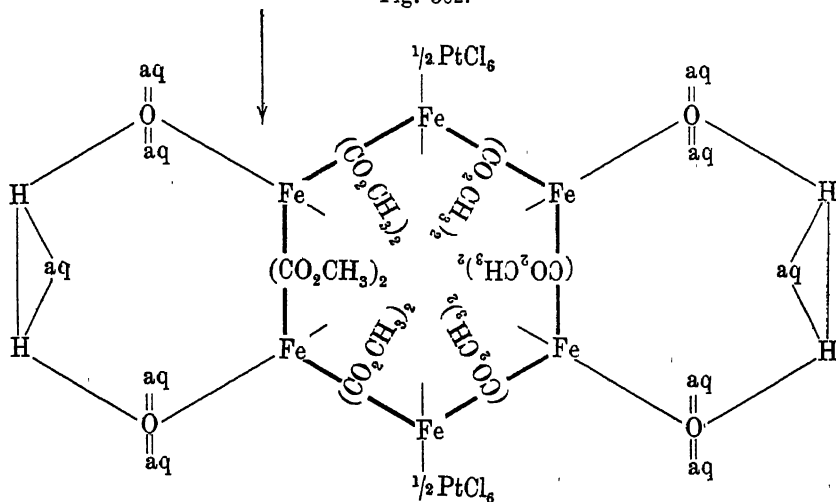
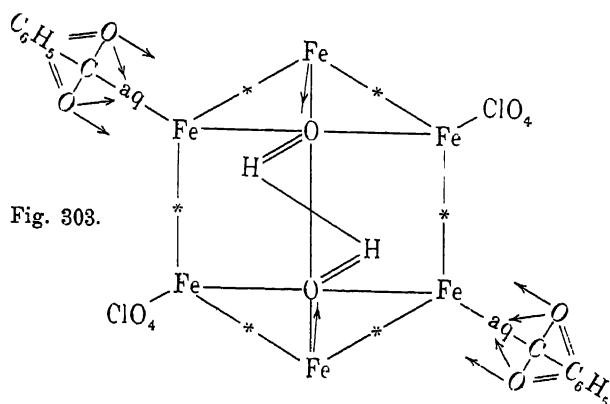
Fig. 301.

so zur analytischen Untersuchung kommt. In geeigneten Lösungsmitteln kann es ganz selbstverständlich monomolekular erscheinen, so wie es auch monomolekular sein würde, wenn es sich unzersetzt vergasen lassen würde.

Fig. 302.

Ein * zwischen zyklischen Eisenatomen bedeutet das Vorhandensein von ebenso vielen Benzoesäureresten, die nicht ionisierbar gebunden sind. Die basischen Hydroxygruppen üben ihren Einfluß auf den ganzen Organoferriolring aus Fig. 303 S. 181.

Der nicht aquanierte einbasische, beständige Ueberchlorsäurerest hat im großen und ganzen eine Konstitutionsformel, die mut.

Fig. 303.

mut. der Schwefelsäure ähnelt. Aus ihr erklärt sich ohne weiteres seine seither unerklärte innere Festigkeit gegenüber den anderen Sauerstoffsäuren des Chlors.

Der saure H ist wie in der Salzsäure direkt mit dem Cl verbunden, so daß sein Molekularbau durch das Bild Fig. 304:

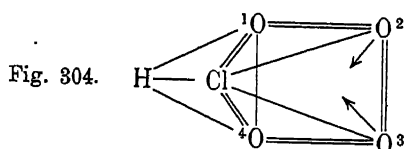



Fig. 304.

auszudrücken ist. Nimmt man den Wasserstoff heraus, so vereinigen sich die an ihn geketteten Valenzen zu der Bindung zwischen den Sauerstoffen $O^1—O^3$ und 2—4, der Formel Fig. 305 gemäß:

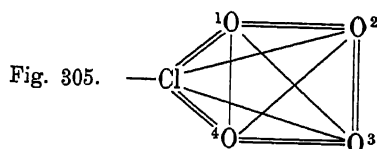



Fig. 305.

Das zweiwertige Bis-benzoikan schließt sich in seinem Molekularbau eng an die Diessigsäure an Fig. 306:

Fig. 306.

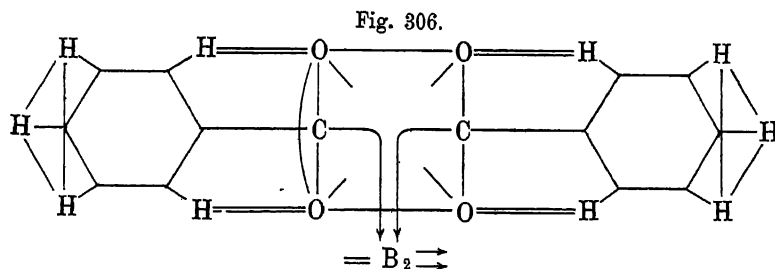
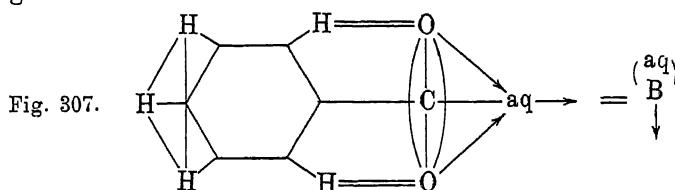
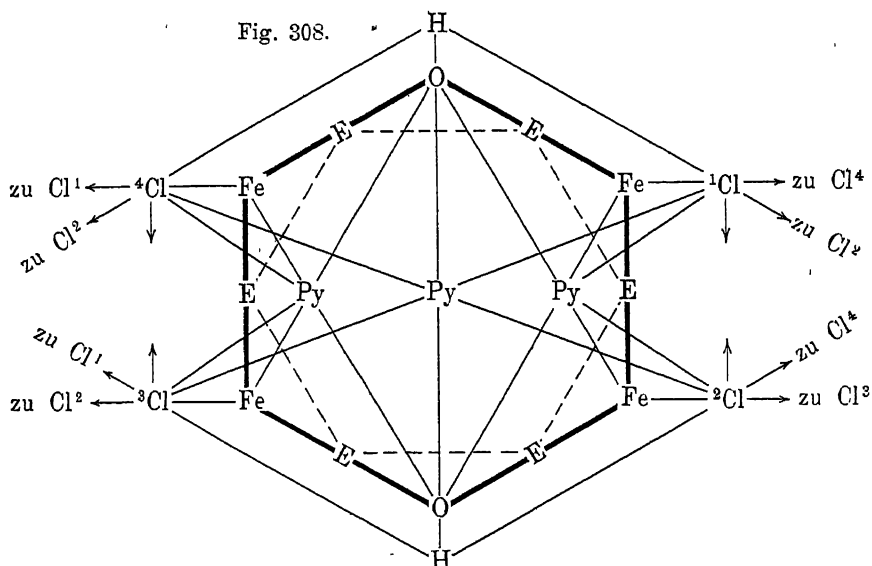
$= B_2$

während seine monomolekulare Form — das einwertige Benzoikan — Fig. 307:

Fig. 307.

ohne Zweifel zur Monoaquanierung neigen muß, wie die Formel des vorstehenden komplexen Salzes zeigt.

Einen besonderen, höchst interessanten, neuen Typus heterozyklischer sechsgliedriger Oxyometallringe bilden die basischen Reste mit 4 Fe und 2 Sauerstoffen.

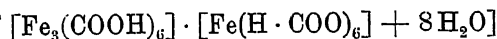
Ich greife als Repräsentanten das „Hexacetato-tripyridino-dioxo-Ferrichlorid“ heraus, welches ohne Wasser kristallisiert (?). Es ist der Wernerschen Formel: $\left[Fe_4 \begin{matrix} (COOCH_3)_6 \\ (Py)_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]Cl_4$ gemäß zusammengesetzt. In ihm sind sechswertige „Pyridinon“-Gruppen enthalten. Da es vollkommen selbstverständlich ist, daß die siebenwertigen Chlore nicht nur mit den Fe-Atomen, sondern auch mit den benachbarten und den zentralen Pyridinonmolekeln verbunden sein müssen, so ergibt sich das Formelbild der Fig. 308, in welchem keine

Fig. 308.

Valenzen zur Aufnahme von Aquanen vorhanden sein können. Diese rein theoretische Forderung steht wieder mit den praktischen Ergebnissen der analytischen Forschung in vollem Einklang.

Höchst interessant würde es sein, diesen Körper durch milde wirkende Reduktionsmittel aufzuspalten. Da würden voraussichtlich diejenigen Valenzen, welche die vier Chloratome untereinander verbinden, getrennt werden und ein neuer Körper entstehen, der vier Moleküle Aquan, Ammoniakan usw. zu addieren imstande wäre. Am leichtesten würde die Operation wohl gelingen unter Anwendung von Hydroxylamin, von dem allerdings wahrscheinlich zwei Moleküle gleichzeitig in den Molekularverband aufgenommen werden würden.

Aehnlich erfolgreich erscheint wegen der vorhandenen zwei Wasserstoffe die Anwendung von oxydierend wirkenden Körpern. Nimmt man dazu die Aufspaltung des ganzen Moleküles, so ließe sich ein interessantes Tatsachenmaterial zusammenstellen, das sich aus der kritisch-chemischen Betrachtung dieses komplexen Salzes ergibt.

Wiederum einen neuen Typus von Salzen stellen die Verbindungen dar, welche durch die Wernersche Formel:

$$[Fe_3(COOH)_6] \cdot [Fe(H \cdot COO)_6] + 8\,H_2O]$$

zum Ausdruck gebracht worden sind. Sie ist besser zu verdoppeln und so kommen wir zum Ausdruck:

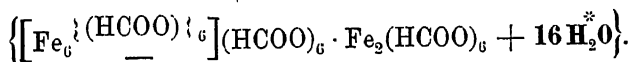
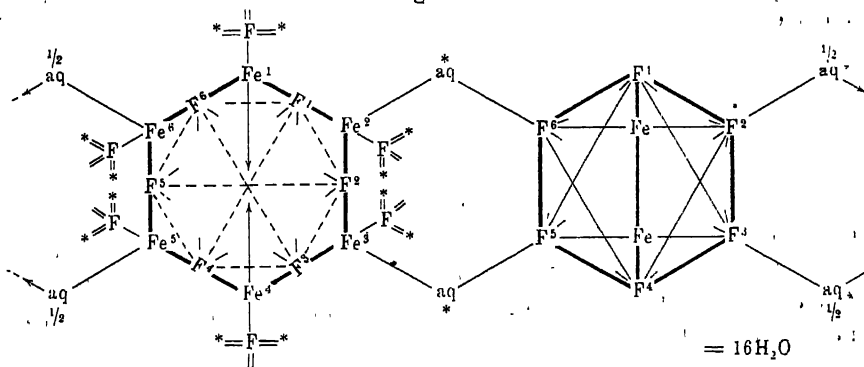
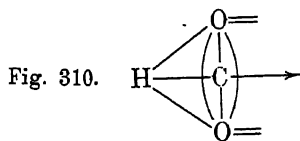
$$\left\{\left[Fe_6 \right\} \underline{(HCOO)} \left\{ {}_6\right](HCOO)_6 \cdot Fe_2(HCOO)_6 + \mathbf{16\,\overset{*}{H}_2O}\right\}.$$

Daraus ergibt sich, daß ein sechsbasischer Hexformiatoferriolring mit einem Molekül Ferriformiat zu einem locker gebundenen Doppelsalz zusammengegangen, und daß diese Verkettung wahrscheinlich durch Aquane vermittelt worden ist.

Fig. 309.

Man ersieht aus dem Molekularbau der Fig. 309 mit aller Deutlichkeit, daß nur die im Ferriolsechserring zwischen je zwei Fe liegenden Ameisensäurereste F (Formikan) komplexisch gebunden sind, sich also unter bestimmten Umständen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lassen, während alle anderen, gleichartigen Moleküle, in Summa 12(CHOO)-(F-)Reste, in verdünnten, wäßrigen Lösungen hydrolytisch abgespalten sind, und daß sich dementsprechend auch zwei „dreiwertige" (!) Eisenatome nach bekannter Methode nachweisen lassen müssen.

Das körperliche Molekül des Ferridoppelsalzes besteht also aus zwei mit ihren „Metaseiten" zusammengelegten Prismen, von denen das eine dichter — komplexisch — gebaut ist, während das andere das lockerere Gefüge gewöhnlicher Salze hat. Verkettet oder verklammert sind sie oben und unten durch je zwei Aquane, die durch Thermonen — bei Masseneinwirkung von Wärmestoff — ersetzt werden können.

Betrachten wir mit kritischem Sinne den Zentro-diferrihexformiatolring, so ersehen wir, daß — wenn überhaupt eine Bindung mit dem Ferriolring stattfinden soll — unbedingt dem „einbasischen" monomolekularen Ameisensäurerest die Fünfwertigkeit zuerteilt werden muß, die auch in maskierten Molekülen des komplexen Eisenringes zum Ausdruck kommt:

Fig. 310.

Diese Fünfwertigkeit der monomolekularen Phase ist eine notwendige Folge der Aufspaltung des bimolekularen zweiwertigen „Formikans":

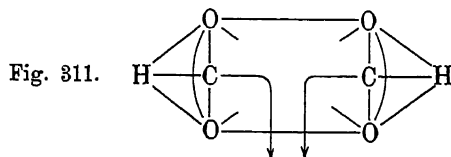



Fig. 311.

dem der heterozyklische „Zentrodikarbo-1,4-dihydrogen-2,3,5,6-oxygenolring" zugrunde liegt. Der sich von ihm ableitenden dimolekularen Ameisensäure kommt also die zentrische Formel Fig. 312, S. 185 zu:

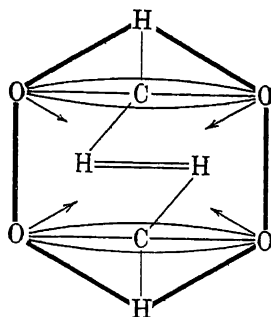
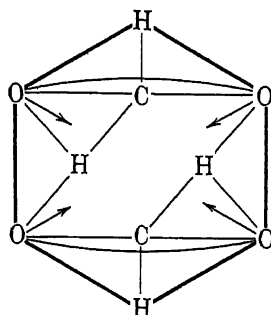
Fig. 312.

die vielleicht noch besser — der Fig. 313 gemäß — zu schreiben ist:

Fig. 313.

Daraus ergibt sich mit logischer Notwendigkeit ein für die Theorie der komplexen Metallolringe wichtiger Schluß:

Sechsgliedrige Metallolringe sind bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit mehrwertiger organischer mono- oder dimolekularer Körper, die sich zwischen je zwei der peripheren Metallatome einschieben. Da die sechs einzelnen Gruppen des Organolringes wiederum unter sich gebunden sind, so liegt — im planimetrischen Sinne — innerhalb des Metallolringes ein Organolring, die beide so fest miteinander verkettet sind, daß ganz besondere Bedingungen nötig sind, um das Molekül zu zerstören. Dann erst lassen sich die Bausteine durch die Wirkung gemeiner Reagentien erkennen.

Was den geometrischen Bau eines solchen chemischen Komplexes Fig. 314, S. 187 anbetrifft, so folgt aus der planimetrischen Projektion das Folgende. Drehen wir die Dreiecke Fe, Fe^2, Fe^6 und Fe^4, Fe^3, Fe^5 gegen die Ebene des Beschauers um die Achsen Fe_2—Fe^6 und Fe^3—Fe^5, bis die Drehung die Größe eines rechten Winkels erreicht hat, wobei sich die Achse Fe^2—Fe^6 so weit verkürzen soll, daß sie der Seitenlänge des Sechsecks entspricht, so kommt, wie schon an

anderem Orte auseinandergesetzt worden ist, auf diese Weise als der körperliche Grundbaustein des Moleküls ein dreiseitiges Prisma I mit gleichen Seiten und Kanten zustände, dessen obere und untere Fläche also gleichseitige Dreiecke und dessen prismatische viereckige Seitenflächen gleichseitige, rechtwinklige Flächen (Quadrate) sind.

Geschieht dasselbe mit dem Organolring $A^1 A^2 A^3 A^4 A^5 A^6$, dessen Drehachsen A^2—A^6 und A^3—A^5 sind, so ergibt sich, daß die Ecken A^1 und A^6 dieses neuen Prismas II im Mittelpunkt der Seiten Fe^1—Fe^2 und Fe^1—Fe^6 des oberen begrenzenden, gleichseitigen Dreiecks und die Ecken A^3 und A^4 im Mittelpunkt der Seiten des unteren begrenzenden Dreiecks des Prismas I liegen, während sie sich bei den übrigbleibenden Ecken von II im Mittelpunkt der sich gegenüberstehenden Seiten Fe^2—Fe^3 und Fe^5—Fe^6 der quadratischen Grenzfläche Fe^2, Fe^3, Fe^5, Fe^6 von Prisma I befinden.

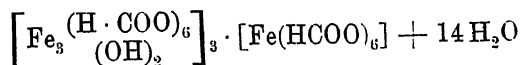
Der angenommene Fall der absoluten Kantengleichheit eines jeden der beiden Prismen und die Annahme, daß die Ecken des einen in den Seitenlinien des anderen liegen, ist unter der unendlichen Menge der Möglichkeiten der eine durch die Lehren der Mathematik besonders charakterisierte Fall, der sich in die Wirklichkeit übersetzt durch ein entsprechendes regulärstes Kristallsystem mit senkrechter Mittelachse ausdrücken muß. Seine Endflächen (Schnittflächen) werden im einfachsten Falle ein gleichwinkliges Dreieck, im zweiten ein gleichseitiges Viereck mit je zwei sich gegenüberstehenden Winkeln von 60 und 120° und im dritten und letzten Falle eine sechsseitige Säule mit sechs gleichen Winkeln von 120° sein, wie das durch gleichartige Aneinanderlagerung von zwei und sechs Prismen der Form 1 zustande kommen muß.

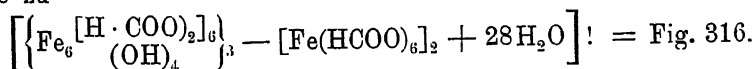
Verändert sich im mathematischen Sinne auch nur ein einziger der maßgebenden Faktoren, wachsen die Seiten des Prismas II über die Kanten des Prismas I hinaus, verändern sich Länge der Kanten und auch nur ein einziger Winkel, so müssen sich auch sofort die Kristallformen der betreffenden Körper ändern, deren bekannte Fülle uns ein Bild von den der Möglichkeit entsprechenden Wirklichkeiten gibt.

Eine auf diesen Grundanschauungen sich aufbauende Kristallographie wird zur Vertiefung unserer Kenntnisse vom Molekularbau kristallisierter Körper beitragen.

Nadeliger, fadenförmiger Bau der Kristalle, wie wir ihn so besonders häufig in den Gebilden der organischen Chemie vorfinden, ist bedingt durch die Tendenz der Verkettung der sich aneinanderreihenden Moleküle durch einseitige Bevorzugung des Wachstums, d. h. der Bausteinverkettung in der Richtung der idealen Achse der prismatischen Moleküle.

Noch komplizierter erscheint die Formel Fig. 316, S. 188 einer Substanz, die nach Werners Schreibweise dem Schema:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_3 \cdot [Fe(HCOO)_6] + 14\,H_2O$$

gemäß zusammengesetzt ist. Ich muß sie verdoppeln. Dann wird sie zu

$$\left[\left\{Fe_6 \begin{matrix}[H\cdot COO)_2]_6\\(OH)_4\end{matrix}\right\}_3 - [Fe(HCOO)_6]_2 + 28\,H_2O\right]! = \text{Fig. } 316.$$

Daraus folgt, daß drei Organometallringe und zwei gemeine Zentroferriformiate mit dissoziierbaren Säureresten, im ganzen also fünf Prismen, durch eine gleiche Anzahl Ferr-aquanringe verkettet, vorhanden sind. Planimetrisch geschrieben würde die ganze Formel zu lang werden. Ich bezeichne deswegen den dreimal wiederkehrenden Organoferrolring mit **vier** komplexen Hydroxylgruppen (Fig. 314) durch $(Fe^{4\,aq}_{6}A)$ oder besser noch durch einen Strich (Fig. 315), auf den die gesamten Elemente und Gruppen zusammen-

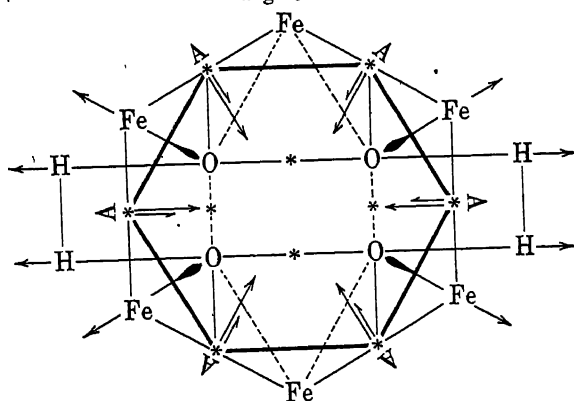
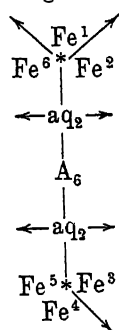



Fig. 314. Fig. 315.

gefallen sind. Die drei Eisenatome der oberen Prismenfläche sind im oberen Endpunkt der Linie, die drei entsprechenden der unteren im unteren Endpunkt vereinigt, während die gesamten sechs Organomoleküle des zyklisch verbundenen, fünfwertigen, monomolekularen

Ameisensäurerestes in den Mittelpunkt der Linie als A_6 zusammengefallen sein sollen.

Die innerhalb des Prismas verankerten vier Hydroxylgruppen, deren Sauerstoffe durch Vermittlung von **je** vier Aquanen (Fig. 316)

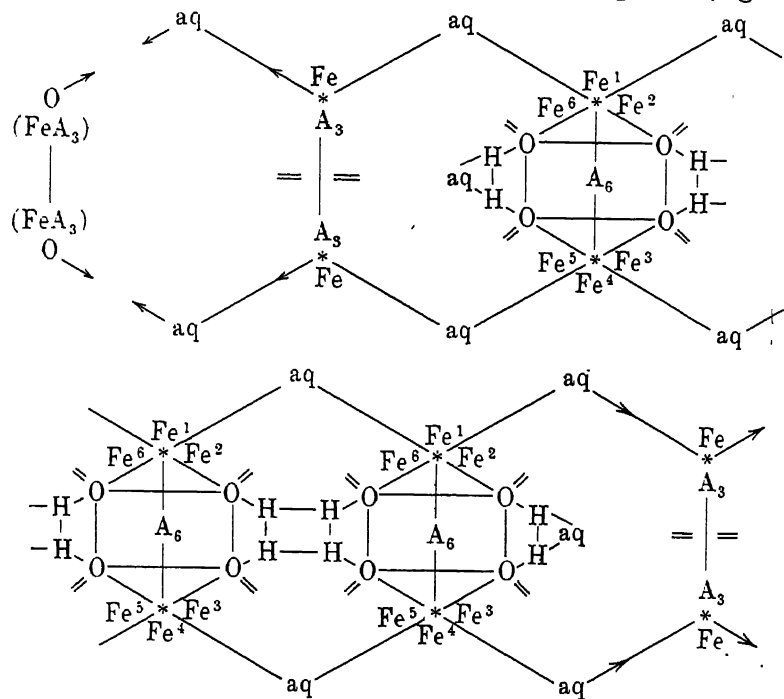



Fig. 316: $\left[\left\{Fe_6 \begin{matrix}[(H \cdot COO)_2]_6 \\ (OH)_4\end{matrix}\right\}_3 \cdot [Fe(HCOO)_6]_2 \cdot 28\, aq\right]$

unter sich, mit den Wasserstoffen und den paraständigen Eisenatomen doppelt verbunden sein müssen, lassen noch je zwei Wertigkeiten frei,

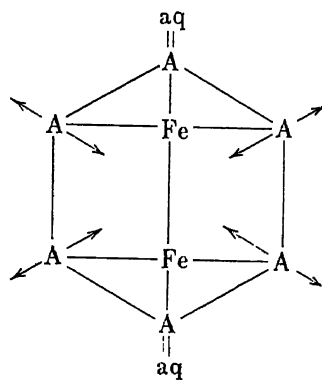



Fig. 317.

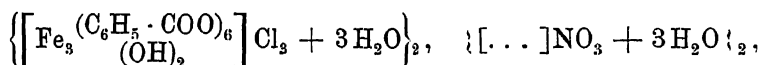
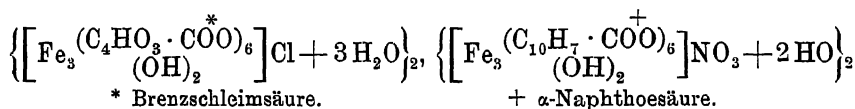
die zur Verkettung mit den überbenachbarten gleichen Prismen dienen. Die äußersten Enden der Hydroxylwasserstoffe im Ring 2 und 5 der Fig. 316 sind durch **zwei** Aquane abgeschlossen. In den verbindenden Ringen 1, 2, 3, 4 und 5 stecken **zehn** Aquane, und an den beiden gemeinen Ferriformiaten (Fig. 317) hängen noch je $2 = 4$, wie mit voller Deutlichkeit aus dem besonders gezeichneten Bilde hervorgeht. Das macht in Summa 28 Aquane, und so steht wiederum die konstruierende Bülowsche Theorie, selbst in so selten komplizierten Fällen, mit den Ergebnissen analytisch experimenteller Untersuchungen in vollstem Einklang.

Interessant ist, daß auch andere dimolekulare Karbonsäuren, wie die Brenzschleimsäure, α-Naphthoesäure usw. sechs doppelgliedrige Krytoorganometallringe bilden, in denen also die immer fünfwertigen Dimolsäuren nur durch besondere Methoden, d. h. durch Zerstörung des Komplexringes ans Tageslicht gefördert werden können.

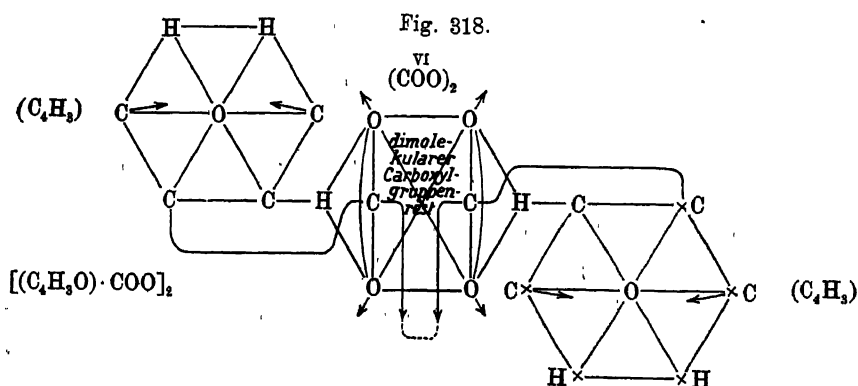
In diese Gruppe gehören die durch Werners Formulierung so überaus präzis gekennzeichneten Salze:

$$\left\{\left[Fe_3 {(C_4HO_3 \cdot \overset{*}{COO})_6 \atop (OH)_2}\right] Cl + 3\,H_2O\right\}_2, \quad \left\{\left[Fe_3 {(C_{10}H_7 \cdot \overset{+}{COO})_6 \atop (OH)_2}\right] NO_3 + 2\,HO\right\}_2$$

* Brenzschleimsäure. + α-Naphthoesäure.

$$\left\{\left[Fe_3 {(C_6H_5 \cdot COO)_6 \atop (OH)_2}\right] Cl_3 + 3\,H_2O\right\}_2, \quad \{[\ldots]NO_3 + 3\,H_2O\}_2,$$

die nach der neuen Theorie natürlich zu verdoppeln sind.

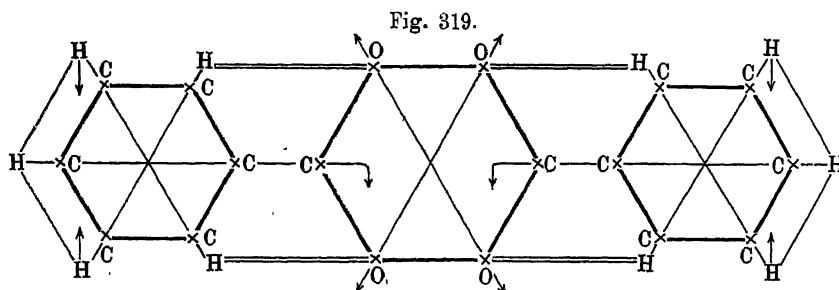
Dem in Organometallringen sechswertigen **Bisbrenzschleimsäurerest** kommt die Konstitutionsformel, Fig. 318, zu.

Fig. 318.

Durch die Bülowsche Konstitutionsformel der $(COO)_2$-Gruppe — als heterozyklischen Dikarbotetroxolringes — wird es uns erst klar, warum die größte Zahl der organischen Karbonsäuren, nach phys.-chem. Methoden untersucht, mit Vorliebe Doppelmoleküle bilden.

Die vier Hydroxylgruppen sind wie in Fig. 314 gebunden, nur verketten sich hier selbstverständlich die letzten dritten Wertigkeiten der vier Wasserstoffe miteinander, weil sie derselben Gruppe (dem gleichen Prismabaustein) angehören. An den im komplexen Salz vorhandenen zwei ionisierbaren Chloratomen hängen, wie bei jeder normalen Aquanierung, je 3aq: —Cl=. (mit ‖ über und unter Cl)

Auch dieses Beispiel zeigt mit aller Deutlichkeit, wie die Natur — bis in die kleinsten Teilstücke — bestrebt ist, allüberall den molekularen prismatischen, oktaedrischen oder pyramidalen Baustein als einfachste Grundform sichersten und festesten Baues zu bilden.

Die sechswertige Dibenzoesäure $(Bs)_2$ Benzoikin ist dem Schema Fig. 319 gemäß aufgebaut.

Fig. 319.

= Di-benzoesäure als integrierender Bestandteil des „Benzoikonferrolringes“.

Ganz ähnlich ist — mut. mut. — das Doppelmolekül der Naphthoesäure zusammengesetzt.

Zu einer wieder neuen Gesellschaft von Verbindungen, in denen Alkali- und Erdalkalimetalle als ionisierbare Kationen mit einem Komplexolring verbunden sind, gehört der Körper:

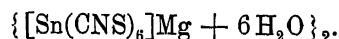
$$\{[Sn(CNS)_6]Mg + 6H_2O\}_2.$$

Der bimolekulare Sulfozyansäurerest $(CNS)_2$ ist, wie man aus der Fig. 320 ersehen kann, in einem fast äußersten Falle zehnwertig, denn die Festigkeit des molekularen Grundprismas kann nur durc

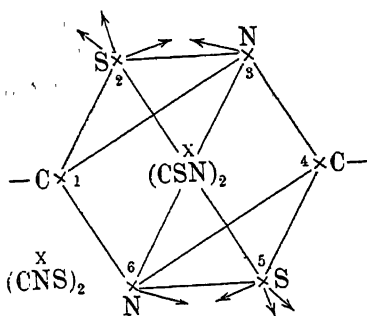
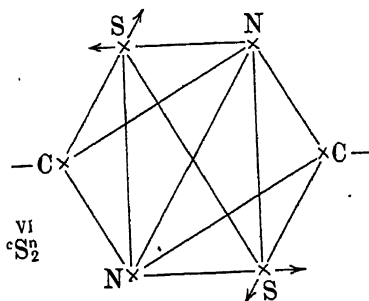
Fig. 320.

noch weitergehende Aquanierung oder Thermonisierung (wobei die Ionengrenze beinahe erreicht wird) gelockert werden, wenn zwischen die Bindungen 2 und 6, 3 und 5 noch Wasser oder Wärmestoff tritt. Dementgegen erscheint die Annahme als eine zwingende Konsequenz der neuen Lehren, daß die Festigkeit der Innenkonstruktion sich bei äußerer Belastung verstärken muß. Das aber kann nur geschehen, wenn sich das positive N^3 mit seinem paraständigen negativen N^6 und ebenso das — S^2 mit seinem paraständigen + S^5 vereinigen. Dadurch entsteht die sechswertige Gruppe Fig. 321, welche

Fig. 321. $\overset{VI}{cS_2^n}$

durch zwei freie C-Valenzen an =Mg gebunden ist, während sich eine Schwefelvalenz an Sn und zur Bildung des Organolringes zwei an die beiden benachbarten zehnwertigen Disulfozyananmoleküle 2 und 6 binden und die letzte übrigbleibende zum paraständigen sechswertigen „Disulfozyanin" übergreift. Seine geometrische Entfernung ist de facto gleich der von Gruppe 1 zu Gruppe 2.

Derselbe Zentrodistanno-perirhodanolkomplex der Fig. 322 findet sich in Verbindungen, die — wie bereits angedeutet — an Stelle von Magnesium ^1Ca, ^2Sr, $^3Na_2$ oder $^4K_2$ enthalten.

Was auch sie noch der Besprechung wert erscheinen läßt, ist

die Tatsache, daß die erstgenannte Verbindung — nicht wie das Magnesiumsalz mit 12 — sondern mit 14, die zweite mit 24, die dritte wieder mit 12 und der Kalikörper nur mit 8 Aquanen kristallisieren.

$[Sn_2([CNS]_2)_6] \cdot Mg_2 \cdot 12 H_2O]$

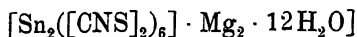
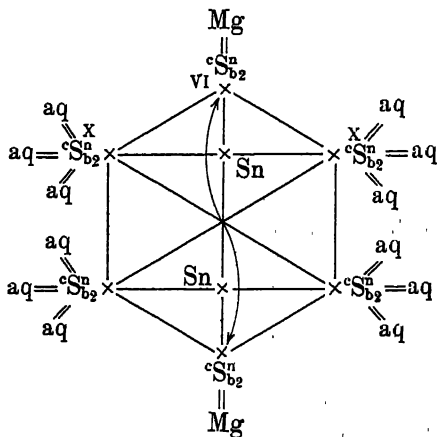



Fig. 322.

Wir haben also eine Reihe komplexer Zentrodistanno-bisulfozyanolabkömmlinge, in denen extramolekular gebundene Wassermoleküle in dem Verhältnis von 8:12:14:24 vorhanden sind.

Nun wissen wir von den Salzen des Kaliums ganz allgemein, daß sie sozusagen anhydrisieren, mit Ausnahme der basisch reagierenden KOH und K_2CO_3, die geradezu wasserentziehend wirken. Daraus folgt, daß immer dann, wenn das K-Metall mit einem Säurerest verknüpft ist, Entaquanierung stattfindet. Im vorliegenden Falle heißt das nichts anderes als: Legen wir den Folgerungen die Fig. 321 S. 191 zugrunde, so sind die beiden sechswertigen, parastängigen $\overset{VI}{{}^cS^n}$ anstatt mit Mg hier mit zwei Kaliumatomen gebunden. Da diese Gruppe selber, wie aus Fig. 322 hervorgeht, als Baustein im großen Molekulargebäude eine weitere Verankerung überhaupt nicht zuläßt, so üben die wärmestoffhungrigen Alkalimetallmoleküle K_2 ihre Wirkung auf die benachbarten (orthoständigen) Gruppen des Organolringes aus. Aus jedem der vier zehnwertigen $(\overset{X}{{}^cS^n})_2$ scheidet je ein Aquan aus, wofür entweder die entsprechende Menge Wärmestoff (4 tm) in den Bisulfozyansäurerest eintreten oder Ausgleich entgegengesetzt (+ und —) molekularer Wertigkeiten zwischen den Atomen 2·5 und 3·6 stattfinden muß.

Dadurch wird die zehnwertige Gruppe Fig. 320, S. 191 zur achtwertigen, Fig. 323, welche nur noch zwei Aquane zu binden vermag,

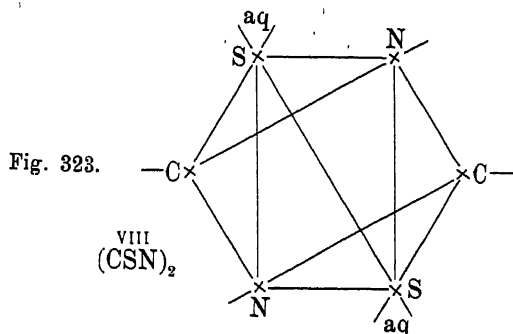
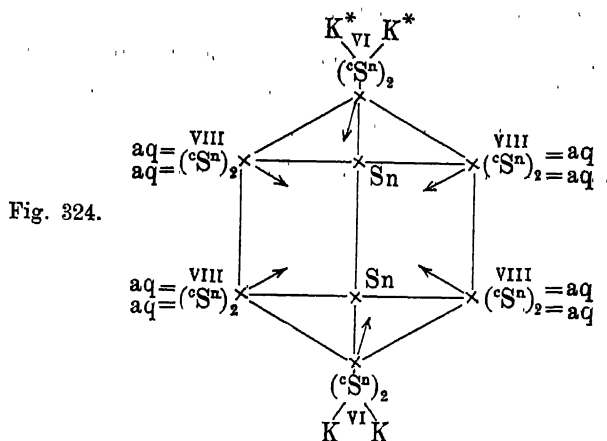



Fig. 323.

mag, während die übrigbleibenden vier Valenzen zur Zentrodimetalloorganolringbildung freibleiben müssen.

Das Salz $\{Sn_2[(CNS)_2]_6]K_4 + 8\,aq\}$ hat die vereinfachte Konstitutionsformel: Fig. 324.

Fig. 324.

Der Beeinflussung des Kaliums entgegengesetzt ist die des Kalziums und Strontiums.

Sie wirken Kristallwasser anlagernd, denn während das Salz des Magnesiums nur 12 Moleküle aufnimmt, sind in dem des Kalziums bereits 14 und in dem des Strontiums sogar 24 Moleküle.

Aus dem vorletzten Falle folgt mit Sicherheit, daß im Interesse der notwendigen Symmetrie und aus rein molekularen Gründen die Addition von in Summa 2 Aquanen in denjenigen $\overset{VI}{(^cSb^n)_2}$ stattfindet,

welche die Kalziumatome tragen. Sie gehen dabei aus der Sechs- in die Achtwertigkeit der Fig. 323, S. 193 über.

Werden, wie im Strontiumsalz, $\{Sn_2[(CNS)_2]_6Sr_2 + 24\,H_2O\}$ 24 Aquane aufgenommen, so muß das durch die Formel Fig. 325

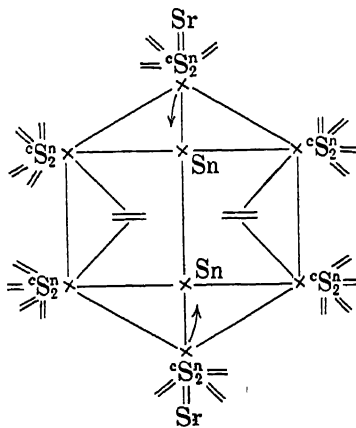
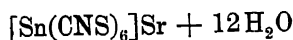



Fig. 325 = $\{Sn_2[(CNS)_2]_6Sr_2 \cdot 24\,aq\}$

ausgedrückt werden, welche die normalste, äußerste Aquanierung des „bimolekularen Salzes“ im Sinne der Wernerschen Formel:

$$[Sn(CNS)_6]Sr + 12\,H_2O$$

darstellt. In ihm sind die gesamten Organolgruppen der Fig. 326

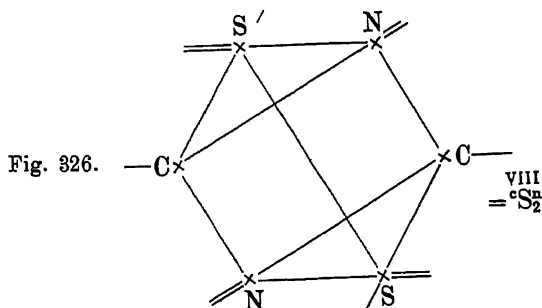



Fig. 326.

entsprechend zwölfwertig, und auch die innere Versteifung des Gesamt moleküles zwischen 2 · 5 und 3 · 6 ist durch H_2O abgesättigt. Auc hier stimmt die Theorie vom peraquanierten Bau de kristallinisch dargestellten Körpers mit den Befunde der analytischen Praxis vollkommen überein.

Ich wende mich nun zu einer Reihe von sog. „Doppelsalzen“ die ich als Salzkombinationen bezeichnen will, und zwar zuer

zur Verbindung: [$BiCl_3 \cdot MgCl_2 + 7\,H_2O$]. Aus der Formelverdoppelung [$Bi_2Cl_6 \cdot Mg_2Cl_4 + 14\,H_2O$] geht hervor, daß zehn Chloratome, die wie immer zur Ringbildung neigen, vorhanden sind. Diese Zahl weist ohne weiteres auf die naphthalinoide Form hin, so daß die Salzkombination eine Formel erhalten muß, die der des Naphthalins entspricht.

An Stelle der vierwertigen Kohlenstoffe stehen die siebenwertigen Chlore, wodurch natürlich an sich die Bindungsverhältnisse verschoben und der Charakter der neuen chemischen Muttersubstanz geändert werden muß.

Während der Naphthalinurring Fig. 327 an jedem Kohlenstoff

Naphtalinring

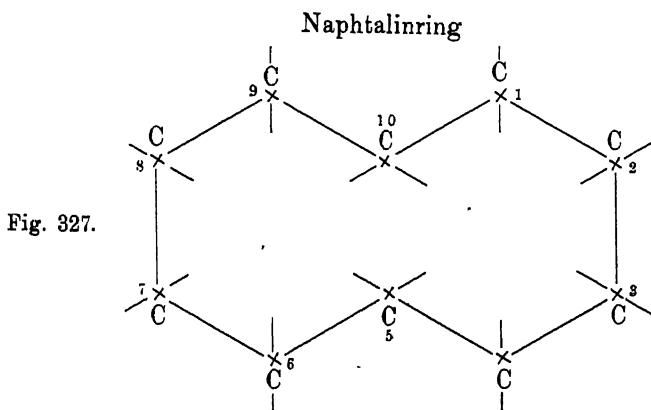
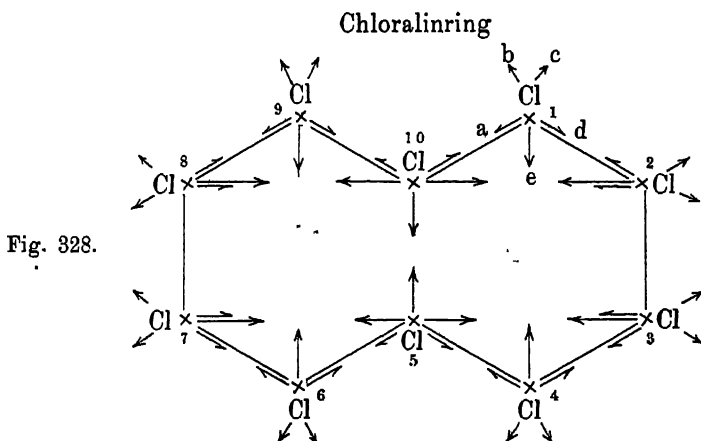



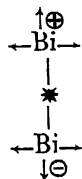
Fig. 327.

noch 2, zusammen also 20 Valenzen hat, muß der Chloralinring Fig. 328 deren 50 haben, weil Chlor drei Bindungseinheiten mehr

Chloralinring

Fig. 328.

besitzt als der Kohlenstoff. Auf **beiden** Seiten wird ein Teil der Kräfte zur inneren Konsolidierung des Moleküls verwandt, ein anderer zur Kuppelung mit neuen Elementen, Aquanen und Thermonen.

Nimmt der Chloralinring ein Molekül des vierwertigen Wismuts[1]) auf, so sieht dieser für sich betrachtet als Doppeluratom formuliert so aus:

↑⊕
←Bi→
|
✱
|
←Bi→
↓⊖

Schieben wir es und das zweiwertige Magnesium ↖←Mg in ihn ein, so erhalten wir die Konstitutionsformel Fig. 329:

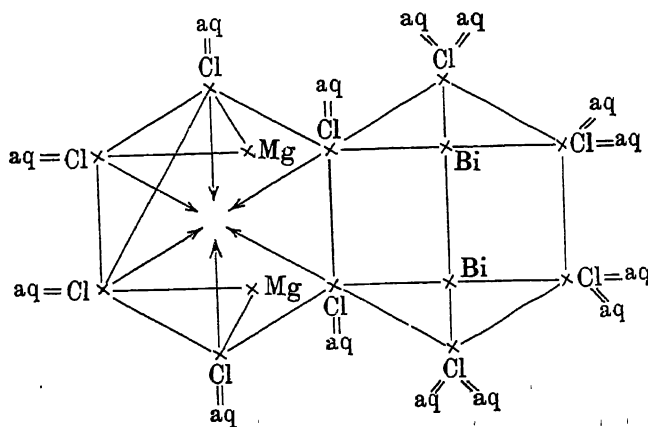
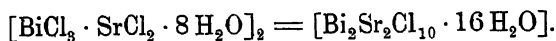



Fig. 329 = $[Bi_2Cl_6 \cdot MgCl_2 \cdot 14\,aq]$

in welcher die freigebliebenen Valenzen durch 14 Aquane abgesättigt sind.

Die lockersten intramolekularen sind ohne allen Zweifel die meta-Bindungen 6—8 und 7—9, so daß es nur eines geringen Anstoßes bedarf, um sie zu lösen und so zwei weitere „Kristallwasser" in den Molekularverband aufzunehmen. Das geschieht tatsächlich, wenn Strontium an die Stelle des Magnesiums tritt; denn die chloraline Salzkombination hat die Formel:

$$[BiCl_3 \cdot SrCl_2 \cdot 8\,H_2O]_2 = [Bi_2Sr_2Cl_{10} \cdot 16\,H_2O].$$

---

[1]) Bi gehört als ein Metall, welches gefärbtes Oxyd liefert, in die VIII. Gruppe des periodischen Systemes und ist deswegen in vollem Einklang mit seinen Eigenschaften ein **vierwertiges** Element: (Bi_2Cl_6) siehe Schluß.

Im Gegensatz zu den besprochenen „Doppelsalzen“ hat „Wismuttrichlorid-bariumchlorid“ nur 4 bzw. 8 Moleküle Wasser; denn es besitzt die Formel Fig. 330:

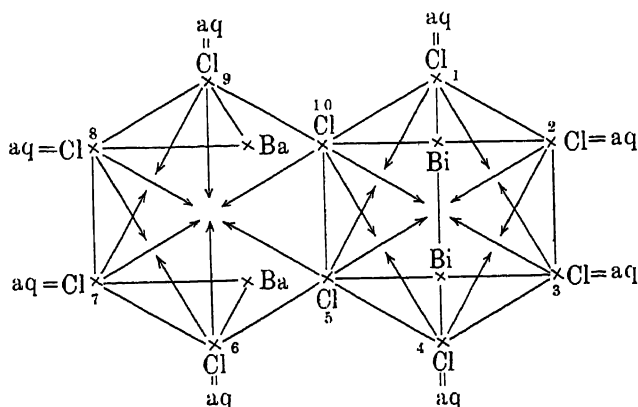
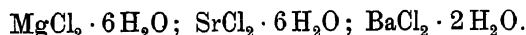



Fig. 330 $= [BiCl_3 \cdot BaCl_2 \cdot 4\,H_2O]_2 = [Bi_2Ba_2Cl_{10} \cdot 8\,H_2O]$.

Eine ähnliche Differenz zeigen ja auch die einfachen Salze:

$$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O;\ SrCl_2 \cdot 6\,H_2O;\ BaCl_2 \cdot 2\,H_2O.$$

D. h. also mit anderen Worten: Sowie das metallische „Element“ Kalium die innere Festigkeit des Molekularbaues im allgemeinen fördert (K_2SO_4), so tut dasselbe das den Alkalien in seinen Eigenschaften am nächsten stehende Barium [K_2CO_3—$BaCO_3$; $K \cdot OH$—$Ba(OH)_2$].

Diese Wirkung übt es in erster Linie auf den benachbarten „Zentrodibismutiperichlorolring“ aus; denn auch hier treten nun dieselben Chlorverkettungen ein, wie sie im Zentrodimagnesiochlorolring — mut. mut. — vor sich gegangen sind: Vereinigung sämtlicher meta-Bindungen: 1—3; 1—5; 2—4; 4—10; 2—5 und 3—10, d. h. 6 Aquane weniger als in der entsprechenden Magnesiumsalzkombination.

Zwischen den Verbindungen $[BiCl_3 \cdot MgCl_2 + 7\,H_2O]_2$ und $[BiCl_3 \cdot SrCl_2 + 8\,H_2O]_2$ einerseits und $[BiCl_3 \cdot BaCl_2 \cdot 4\,H_2O]_2$ anderseits stehen die Kobalt- und Nickelchloridkombinationen $[BiCl_3 \cdot CoCl_2 + 6\,H_2O]_2$ und $[BiCl_3 \cdot NiCl_2 \cdot 6\,H_2O]_2$, die nur 12 Aquane im Doppelmolekül enthalten. Sie liegen also in ihrer molekularen Stabilität bzw. in ihrer Lösungswärme zwischen beiden. Demgemäß können unter keinen Umständen in Fig. 329 vorhandene Versteifungen fehlen, während die lockersten Paare der Fig. 330 aufgespalten sind, um in Summa noch 4 Aquane aufzunehmen. Das kann in rein symmetri-

schem Sinne **nur** dadurch geschehen, daß die von Cl 2, 3, 5 und 10 ausstrahlenden Valenzlinien (schwächste meta-Bindungen im geometrischen Sinne!) die innere Verkettung aufgeben, um Aquane anzulagern. Dadurch entsteht die Konstitutionsformel Fig. 331:

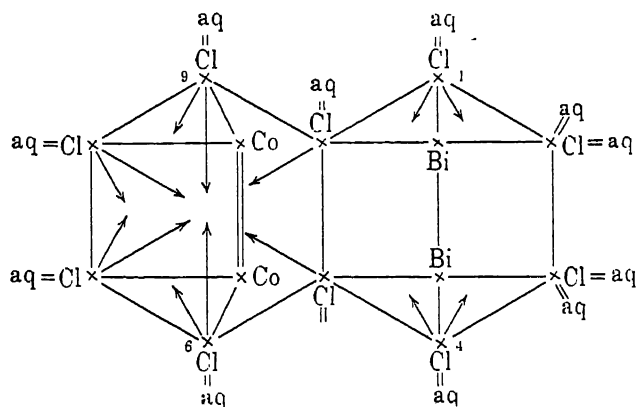



Fig. 331 = $[Bi_2Cl_6 \cdot Co_2Cl_4 \cdot 12\,aq]$.

Daß die Aquanierung am Zentrodibismutichlorolring vor sich geht, steht im Einklang mit der Eigenschaft des Bi_2Cl_6, das beim Liegenlassen an der Luft zerfließt, indem es Wasser anzieht. Wir bekommen durch diese neue Betrachtungsweise einen tiefen Einblick in den bisher so geheimnisvollen Molekularbau der kristallwasserhaltigen Metallchloridkombinationen des Wismutchlorides.

Kobalt kann durch Nickel und auch durch ein anderes ähnliches Metall der VIII. Gruppe des periodischen Systems ersetzt werden.

Die an „Kristallwasser" reichste Verbindung **dieser Gruppe** müßte die Zusammensetzung haben Fig. 332.

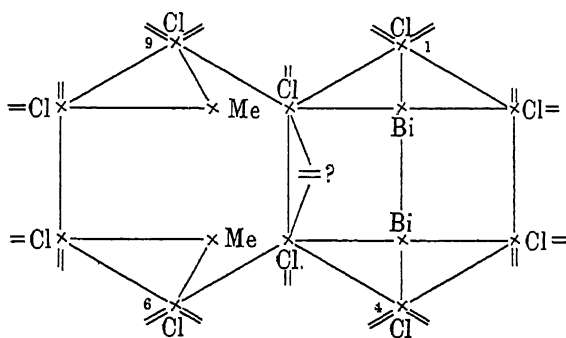



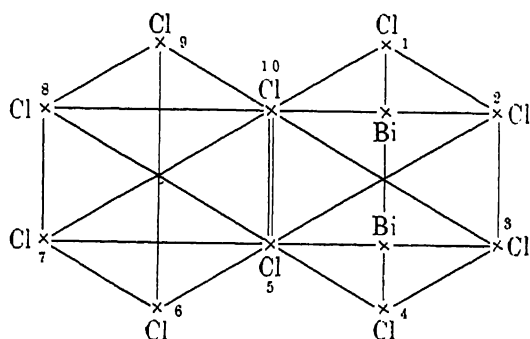
Fig. 332 = $[BiHC_3 \cdot MeCl_2 \cdot 9\frac{1}{2}\,H_2O]_2$ = $[Bi_2Me_2HC_{10} \cdot 19\,H_2O]$.

Jede weitere Aquanierung muß die Trennung der festen Salzkombination zur Folge haben, da der Eingriff zwischen Cl 9—10 und 6—5 stattfinden wird. Das ist die erste der Lösungsphasen, die selbstredend unter Abkühlung vor sich gehen muß, weil sich aus dem größeren kleinere Moleküle bilden.

Der Zentro-dibismuti-chloralinring ist also ein vollkommenes Analogon des Naphthalinringes, obgleich die Eigenschaften beider Körper an sich ja grundverschieden sein müssen. Was dort die Reduktionsmethoden bewirken, das macht hier mit dem gleichen Effekt das Aquan als Massenwirkungsprodukt: es spaltet doppelte Bindungen auf und lagert sich an.

Genau so wirkt beim Naphthalin und seinen Abkömmlingen der Wasserstoff: er spaltet die doppelten Bindungen auf und lagert sich an.

Das ringbildende Element beim Naphthalin ist der vierwertige Kohlenstoff, beim Zentrodibismuti-chloralin Fig. 333 das siebenwertige Chlor mit allen seinen besonderen Eigenschaften, die es vom Kohlenstoff unterscheiden. Nach dieser Er-

Fig. 333.

kenntnis dürfte es unschwer sein, neue Abkömmlinge der Verbindung mit den ihnen zukommenden Eigenschaften im voraus zu konstruieren und das Experiment der Geistesarbeit folgen zu lassen.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach dem räumlichen Bau der „naphthalinoiden“ Salzkombination. Denken wir uns Fig. 330, S. 197 von Barium und Wasser befreit, so liegt in dem Zentrodibismutichloralinringskelett der Fig. 334 seine größtmögliche symmetrische Form vor; denn die nach beiden Richtungen hin einfach gebundenen „paraständigen“ Chloratome 1 · 4 · 6 · 9 erscheinen noch vierwertig, während die durch 2 · 3 · 7 · 8 charakterisierten ihrer intra-

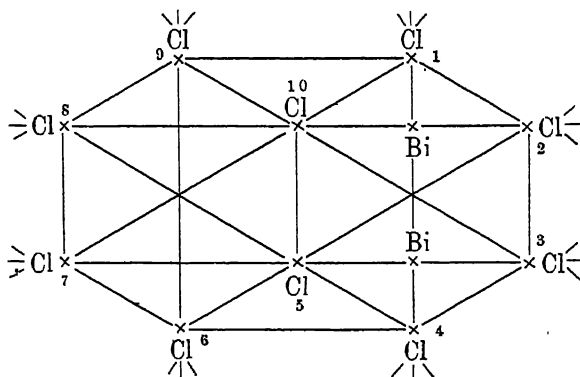
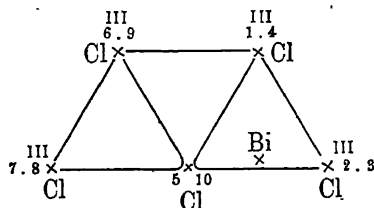
molekularen Verkettung wegen dreiwertig sind und die beide „Ringe"(!) verbindenden Cl_5 und Cl_{10} ihre gesamten sieben Valenzen zur Konsolidierung hergegeben haben. Sie sind unter sich — wie man das auch im „Naphthalinkern" annimmt — doppelt gebunden.

Lassen wir die planimetrische Projektion Fig. 334 in den geometrischen Körper Fig. 335, das gleichseitige und gleichkantige Prisma,

Fig. 334.

Fig. 335.

übergehen, so werden die Entfernungen zwischen 2—10; 3—5; 7—5; 8—10 gleich der von 1 · 2, und drehen sich nun die vier oberen und unteren Dreiecke um ihre Achsen 2 · 10 · 8 und 3 · 5 · 7 gegen die Fläche in denselben Raum um 90 °, so werden auch 1—4 und 9—6 = 2 · 3. Dadurch sind zwei Prismen mit völlig gleichen Seiten, Kanten und Winkeln entstanden, deren Achsen senkrecht zu den „Schnittflächen" stehen und deren Drehpunkt die gemeinsame Doppelkante 10—5 ist. Damit alle freien acht Ecken den gleichen Wert besitzen, d. h. dreiwertig werden, vereinigen sich 1 und 9, 4 und 6, so daß die auf die erste Ebene des Raumes projizierten Flächen nunmehr die Form eines halben, regulären Sechseckes bekommen, das aus den drei Elementarbausteinen zusammengefügt ist.

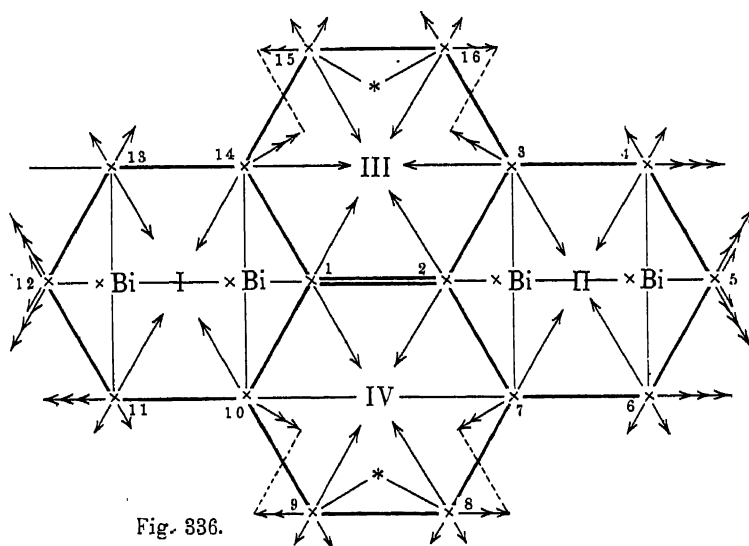
Genau dasselbe körperliche Bild erhält man beim Naphthalin, nur mit dem Unterschiede, daß dort die peri-Bindungen durch die dreiwertigen Wasserstoffatome vermittelt werden. Dadurch erst kommen

die auffallenden Substitutionsregelmäßigkeiten zustande, durch die sich der genannte Kohlenwasserstoff auszeichnet. Selbstredend legen sich beim Herauskristallisieren aus den Lösungen zwei solcher Bausteine am leichtesten mit der breitesten Seite aneinander, wodurch andere Kombinationen natürlich nicht ausgeschlossen sind. **So entstehen polymorphe Körper derselben Zusammensetzung.**

Diese neue, so übersichtliche Theorie soll an anderem Orte mit allen ihren wichtigen Konsequenzen auseinandergesetzt werden.

Zum Schluß wende ich mich noch zu den Vertretern einer anderen Verbindungsordnung, deren Formeln $[2\,BiCl_3 \cdot CaCl_2 \cdot 7\,H_2O]$; $[2\,BiCl_3 \cdot SrCl_2 \cdot 7\,H_2O]$; $[2\,BiCl_3 \cdot BaCl_2 \cdot 5\,H_2O]$ bis jetzt erkenntnistheoretisch nicht gedeutet werden konnten.

Sie sind zu verdoppeln. In bezug auf den Wassergehalt ist das gleiche zu bemerken wie bei der vorhergehenden Serie von „Salzkombinationen": Eintritt von Barium in ein Molekül wirkt desaquanierend. In diesem Falle wirft es aus dem vergrößerten Mol. vier Wasser heraus.

Der Organiker sieht auf den ersten Blick aus dem Vorhandensein von insgesamt 16 Chloratomen, daß diese Salzkombinationen (Doppelsalze) dem Kohlenwasserstoffe Pyren ähnlich zusammengesetzt sein können. Dann müßten wir dem „Pyrechlorolenskelett" die folgende Formel geben Fig. 336.

Fig. 336.

* = Kalzium, Strontium, Barium usw. ˣ = Chlor.

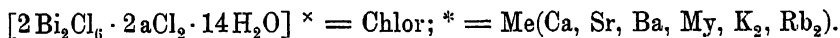
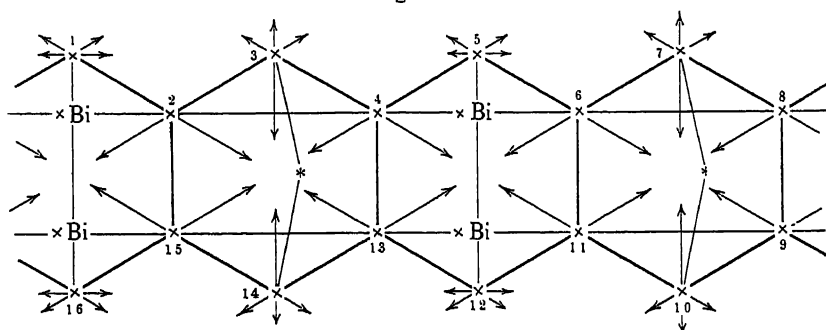
Diese Konstruktion ergibt mit mathematischer Notwendigkeit, daß im ganzen 32 „extramolekulare“ und 24 „intramolekulare“ Valenzen zur Verfügung stehen, von denen die ersteren am leichtesten durch 16 hinzutretende Aquane abgesättigt werden können. Da indessen die genannten Kalzium- und Strontiumsalze, den analytischen Befunden gemäß, nur 14 Mol. Kristallwasser enthalten, so müssen von den 32 extramolekularen Valenzen noch vier zur intramolekularen Bindung neigen. Welche das sind, ist unschwer zu erkennen: Die von den Chloren 3·7·10·14 ausstrahlenden Valenzlinien, welche ich mit einem doppelten Pfeilkopf →→ bezeichnet habe, zielten ja eigentlich, bevor die zwei *-Metalle an ihre Stelle traten, nach 9, 8, 16, 15. Die sind indessen durch die ortho-Bindungen 8—9 und 15—16 festgelegt, so daß jene vier →→ nach neuer sympathischer Vereinigung streben müssen. Die finden sie am nächsten in 8; 9; 15; 16. Vollzieht sich dieser wünschenswerte Ausgleich, so sitzen an den letztgenannten Atomen nur noch je zwei Kraftlinien, und das heißt nichts anderes als: Die in Rede stehenden normal aquanierten Salzkombinationen müssen in Summa 14 Aquanmoleküle enthalten. Wie immer in Molekularverbänden wirken stark desaquanierend, d. h. den inneren Bau befestigend, in erster Linie Barium und noch energischer Kalium, denn die Kombination $[2\,BiCl_3 \cdot BaCl_2]_2$ enthält 10, und $[BiCl_3 \cdot KCl \cdot H_2O]_4$, $[BiCl_3 \cdot RbCl \cdot H_2O]_4$ und $[BiJ_3 \cdot KJ \cdot H_2O]_4$ haben, wie ersichtlich, nur noch 4 Kristallwasser. Letzteres ist am übersichtlichsten: Sie werden nicht an den von Kalium und Rubidium beherrschten Molekularprismen III und IV hängen, sondern an I und II — den wasseranziehenden $[Bi_2Cl_6]$-Molekülen. Das symmetrische und innerlich ausgeglichenste ist das wahrscheinlichste. Dann kommen nur in Betracht die Einschaltungen zwischen 4—5; 5—6; 11—12; 12—13. Die mit drei Pfeilköpfen →→→ bezeichneten 8 Valenzlinien wären also die stärksten der „extramolekularen Bindungskräfte“; alles übrige verschwindet durch innere Versteifung des Baues. Es ist anzunehmen, daß diese vier Wasser erst bei höherer Temperatur auszutreiben sind. Im übrigen haben auch entsprechende Ammoniumsalze den gleichen Aquangehalt.

Eine einzige Verbindung überschreitet, soweit ich sehe, die normale Menge gebundenen Wassers: Das ist die Salzkombination $[2\,BiJ_3 \cdot MgJ_2 \cdot 12\,H_2O]_2$. So was bewirkt das Magnesium ja häufiger. Die Verbindung ist also mit zehn Molekülen Aquan überaquaniert. Es ist ohne weiteres klar, daß vier davon durch die punktierten Bindungen .... 3—16; 7—8; 9—10 und 14—15 in An-

spruch genommen werden, während weitere vier sich mit den zentripetalen Valenzen der Kerne I und II verkuppeln. Da die nächstfolgenden symmetrischen, die Prisma I und II verbindenden Kräftelinien von 3 · 7 · 10 · 14 ausgehend sind, gleichzeitig noch als letzte freie den wasserhungrigen Zentrodibismutichlorolringen angehören, so scheint auch dieser Fall mit relativer Sicherheit geklärt zu sein. Es bleiben ausschließlich zur inneren Versteifung des Molekularbaues die Metall mit Chlor verbindenden und die gesamten zentripetalen Kräfte der Prismen III und IV übrig, die im Grunde genommen zum Teil auch I und II angehören.

Neben der Pyrenformel hat zum mindesten die gleiche Berechtigung die um ein Glied verlängerte Anthrazenformel Fig. 337:

Fig. 337.

$[2Bi_2Cl_6 \cdot 2aCl_2 \cdot 14H_2O]$ × = Chlor; * = Me(Ca, Sr, Ba, My, K_2, Rb_2).

Wir sehen, daß auch hier der Konstruktion der Konstitutionsformel für die Salzkombination der Fig. 337 nicht der allerleiseste Zwang angetan zu werden brauchte, um zu dem analytisch bestimmten Wassergehalt von 14 Aquanen zu kommen. Sie wurde ganz ohne Rücksicht auf ihn gezeichnet und nun erst gefunden, daß dann 28 extramolekulare Valenzkräfte zur Absättigung durch 14 Kristallwasser frei bleiben. Die Theorie lief also den praktischen Ergebnissen voraus, wieder ein neuer Beweis für ihre Richtigkeit.

Im übrigen gelten hier sowohl von des- wie von den peraquanierten Salzen dieselben Folgerungen, wie sie im vorstehenden Falle schon gezogen worden sind.

Das gleiche erkenntnistheoretische Interesse nehmen die „besonderen Molekularverbindungen“ [1]) $[4BiCl_3 \cdot MgCl_2 \cdot 16H_2O]$ und

[1]) Werner, S. 303.

$[4BiCl_3 \cdot SrCl_2 \cdot 12H_2O]$ in Anspruch. Im letzten Falle kann das Strontiumchlorid durch $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$ oder $CoCl_2$ ersetzt sein, ohne daß sich die Zahl der Kristallwassermoleküle ändert.

Ich gebe den genannten — wasserfreien — Salzen die Formel $[2Bi_2Cl_6 \cdot \overset{''}{Me}_2Cl_2]$. Daraus geht hervor, daß wir es der 14 Chlor wegen zu tun haben mit einer Verbindung, die zwei „Zentrodibismuti-chlorole enthält. Beide sind miteinander durch Cl—Me—Cl verbunden, und das heißt endlich nichts anderes, als daß das ganze Gebilde entweder ein anthrazenoides oder ein phenanthrazenoides Chlorolderivat ist. Demnach kommen die Formeln Fig. 338 und 339 in Betracht.

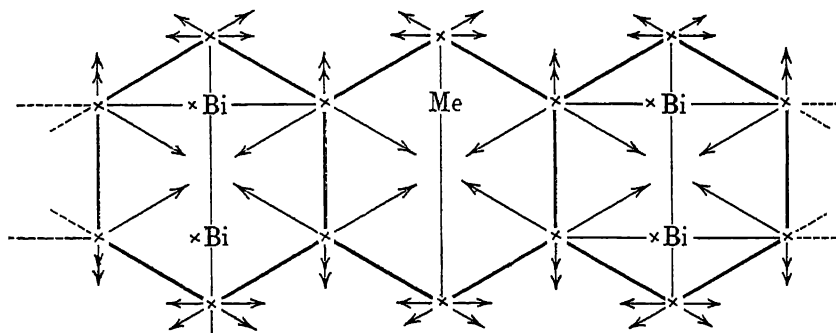



Fig. 338 = $[2BiCl_6 \cdot MgCl_2 \cdot 16H_2O]$.

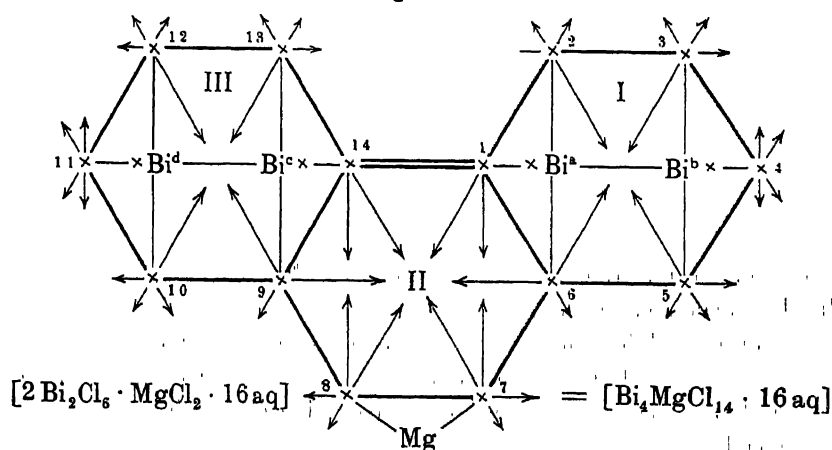
Der Gehalt von 16 Molekülen Aquan ergibt sich auch hier aus der Konstruktion ganz von selbst.

Außerdem sind noch die ähnlich zusammengesetzten Salzkombinationen $\{[4BiCl_3 \cdot SrCl_2]$, $[4BiCl_3 \cdot MnCl_2]$, $[4BiCl_3 \cdot FeCl_2]$, $[4BiCl_3 \cdot NiCl_2]$ und $[4BiCl_3 \cdot CoCl_2]\}$ bekannt. Sie kristallisieren insgesamt mit $12H_2O$. Völlig entsprechend ist ja allerdings nur das erstgenannte von den fünfen. Die letzten vier sind zu verdoppeln. Wenn ich davon absehe, so genügt ein einziger Blick auf die Formel Fig. 338, um zu sehen, daß die mit zwei Pfeilköpfen →→ versehenen acht Valenzkräfte sich am leichtesten intramolekular absättigen können. Dann bleiben nur die 24 Wertkräfte der para-Chlorringatome übrig, die, in Uebereinstimmung mit den analytischen Befunden, 12 Moleküle „Kristallwasser" binden.

Auch in der stellungsisomeren Verbindung (Fig. 339, S. 205), welcher der phenanantrenomorphe Chlorolkern $Cl_{14}V_{32}$ (V = Valenz) zu Grunde liegt, sind trotz der scheinbar größeren Komplikation die

intramolekularen — vitalen — Bindungsprinzipien dieselben, wie in allen vorhergehenden, dieser ganzen großen Klasse von Verbindungen angehörenden Salzkombinationen. Die Bi_2-Atome sind unter sich einfach, die restlichen sechs Valenzen an die Chlore des eigenen Chlorolringes gebunden. Von diesen aber stehen je zwei (1 und 6, 9 und 14) in innigstem Konnex — und zwar jeder für sich — mit den zwei Halogenen des $MgCl_2$. Dadurch sind beide Salze zu einem einzigen verkettet. Nur stärkere Kräfte vermögen diesen Zusammenschluß zu sprengen.

Das symmetrische Gegenstück zur doppelten Bindung zwischen 1 und 14 bildet die Einverleibung des Magnesiums zwischen 7 und 8.

Fig. 339.

Was die dem planimetrischen Bilde (Fig. 339) entsprechende geometrische Form anbetrifft, so kommt sie zustande durch Drehungen der anschließenden Dreiecke um die sechs parallel laufenden Grundlinien: 3—5; 2—6; 1—7; 8—14; 9—13; 10—12 oder Achsen. Dabei ist es aber im mathematischen Sinne klar, daß, wenn sich z. B. das Dreieck 1 · 2 · 6 um 90° aus der Ebene in den uns zugewandten Raum dreht, daß dann das Quadrat 1 · 7 · 8 · 14 um die Höhe 1—a aus der Ebene emporgehoben wird.

Auf diese Weise entstehen drei miteinander verbundene gleichseitige, gleichkantige Prismen I, II und III. Die Achse von III ist die Fortsetzung derjenigen von I, indessen getrennt durch die Entfernung von 1—14 oder der Länge der Achse von II. Diese bildet die aus der Ebene herausgehobene Fortsetzung der Kantenlinien 5—6 und 9—10. Die

Projektion des Ganzen auf die drei Ebenen des Raumes ergibt also das Bild Fig. 340, aus dem ersichtlich ist, daß man es mit einem

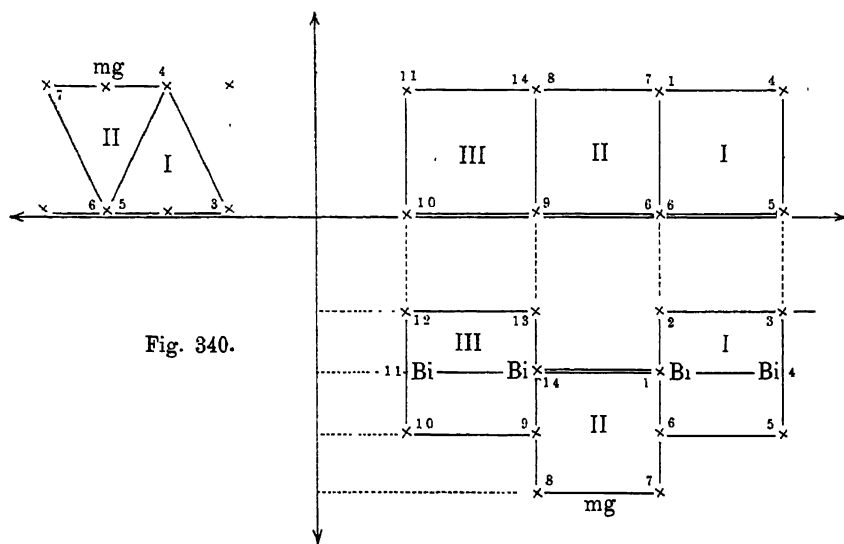



Fig. 340.

molekularen Baustein zu tun hat, der zur Konstruktion körperlicher Gebilde besonders geeignet ist.

Zum Schluß wende ich mich noch zu einigen erst ganz kürzlich beschriebenen und ein paar älteren anorganisch-organischen Substanzen, die in das interessante Gebiet der „peridizyklischen Bismutiorganolringe" gehören.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß sich „Wismuttrihalogenide" mit zahlreichen organischen Verbindungen zu „Additionsprodukten" vereinigen, und zwar — zunächst von anderen, theoretisch ebenso interessanten Kombinationen abgesehen — im Verhältnis von 1 : 3. Als Beispiele führe ich an: $[BiCl_3 \cdot 3 C_6H_5 \cdot NH_2]$: weiße kristallinische Masse, H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate usw. [1]) und sein Chlorhydrat. Ferner Wismuttrichlorid plus 3 Chinolin, H. Schiff [2]), plus 3 Dimethylanilin, Toluidinchlorhydrat usw. [3]).

[1]) Berlin 1864, S. 61: Compt. rend. **56**, 1096 [1863]; Ber. **34**, 804 [1901].

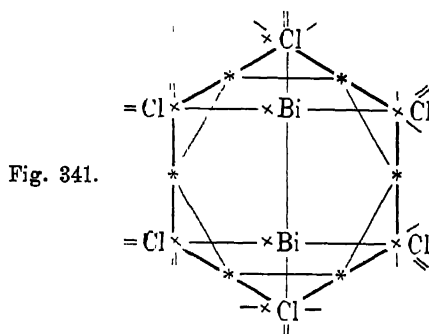
[2]) Ber. **34**, 805 [1901]; Ann. **131**, 115 [1865].

[3]) Kraut, Ann. **210** [1881]; Prescott, Ann. Soc. **20**, 96 [1898]; K. A. Hofmann, Ber. **37**, 242 [1904]; Hauser u. Vanino, Ber. **33**, 2271 [1900]; **34**, 416 [1901] usw.

Ganz neuerdings [1]) haben sich wieder Vanino und Mußgnug mit diesem Thema: „Ueber organische Doppelverbindungen der Wismuthalogenide", beschäftigt, wobei sie zu dem Resultat kommen, „daß stets ein Molekül Halogenwismut sich mit drei Molekülen Thioharnstoff vereinigt", z. B. $BiCl_3 \cdot 3\,CS(NH_2)_2$. Außerdem beschreiben die beiden noch: „Wismutchlorid-phenyl-thioharnstoff" $BiCl_3 \cdot 3\,NH_2 \cdot CS \cdot \cdot NH \cdot C_6H_5$, Wismutbromid-thioharnstoff, Wismutjodid-thioharnstoff, Wismutchlorid-trimethylsulfoniumjodid und Thiophenolwismut.

Bedenken wir, daß unter gewöhnlichen Umständen Wismutchlorid zweimolekülig ist, so haben wir die Formeln, um einen Einblick in den Molekularbau zu bekommen, zu verdoppeln. Aus $BiCl_3 \cdot 3\,CS(NH_2)_2$ wird $Bi_2Cl_6 \cdot 6[CS(NH_2)_2]$. Solche Formeln hat man bis heute nicht zu deuten vermocht. Die Zeit liegt hinter uns; denn auch diese Substanzen gehören in das erst durch meine Theorie aufgedeckte Gebiet der Metalli-organolringe.

Setzen wir zunächst $[CS(NH_2)_2] = *$ ohne Rücksicht auf seine Wertigkeit, so kommen wir zu dem Ringskelett Fig. 341:

Fig. 341.

Daraus geht hervor, daß Bi_2Cl_6 auch in dieser Beziehung in die achte — vierwertige — Gruppe des periodischen Systemes gehört, und daß der Rest $(CS[NH_2]_2)$ zum mindesten vierwertig sein muß.

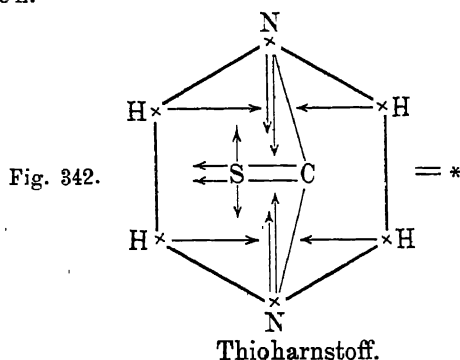
Wir haben also zu fragen: Wie ist seine Konstitution? Wo steckt in ihm der sechsgliedrige Ring? Eine zufriedenstellende Antwort liefert nur die neue Theorie, der zufolge Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ der Fig. 341 gemäß zu schreiben ist. Auch aus ihr ergibt sich ohne Zwang die Vierwertigkeit der Gruppe. Derartige Ergebnisse der neuen theoretischen Betrachtung führen uns von selber neuen Zielen entgegen.

---

[1]) Ber. **50**, 21 [1917].

Besonders hervorzuheben ist, daß die gesamten von Vanino und Mußgnug dargestellten Verbindungen lebhaft gefärbte Körper sind. Farbe aber ist ganz ausschließlich eine Funktion des Molekularbaues organischer und anorganischer Verbindungen.

Fig. 342.

Thioharnstoff.

Eine neue Theorie von den gefärbten Körpern der Welt chemischer Verbindungen folgt an anderem Orte.

Zum Schluß noch eine kurze Bemerkung über die anorganischen „Sechserringe" und ihre Beziehungen zum Oktaeder, wodurch der enge Zusammenhang Bülowscher Erkenntnistheorie mit modifizierten Wernerschen Anschauungen zutage tritt.

An den verschiedensten Stellen der vorhergehenden Blätter (S. 44, 45, 60, 73, 89, 93, 97, 112 usw.) ist darauf hingewiesen worden, daß man den „Sechserring" als die „planimetrische Projektion" nicht nur des „dreiseitigen Prismas", sondern auch des „Oktaeders" ansehen kann. Das letztere bedarf, wie ich bei Gelegenheit von Vorträgen gesehen habe, der Erläuterung, um einwandfrei verstanden zu werden. Die beifolgende Fig. 343 S. 209 zeigt die Projektion des Sechserringes auf die drei Ebenen des Raumes in analytisch-geometrischem Sinne:

Dreht man nun in Ebene II (Fig. 343 S. 209) das Dreieck: $Cl_1 \cdot Cl_2 \cdot Cl_6$ um 120^0 um die Achse $Cl_2 \cdot Cl_6$ nach links und das Dreieck $Cl_3 \cdot Cl_4 \cdot Cl_5$ um die Achse $Cl_3 \cdot Cl_5$ um ebensoviel nach rechts, verbindet dann Cl_1 mit Cl_2 und Cl_5, Cl_4 mit Cl_2 und Cl_6 und läßt $M_{12}M_2$ im Mittelpunkt zusammenfallen, so erhält man ein Oktaeder (Fig. 345, S. 211) in dessen Achsenschnittpunkt die beiden unter sich gebundenen vierwertigen Metallatome liegen. Ihr sechswertiger Komplex steht mit den in den sechs Ecken Cl_1, Cl_4, Cl_2, Cl_5, Cl_3, Cl_6 des Oktaeders liegende Chloratomen in direkter

Bindung, den vom Mittelpunkt des Oktaeders ausstrahlenden sechs halben Achsen entsprechend.

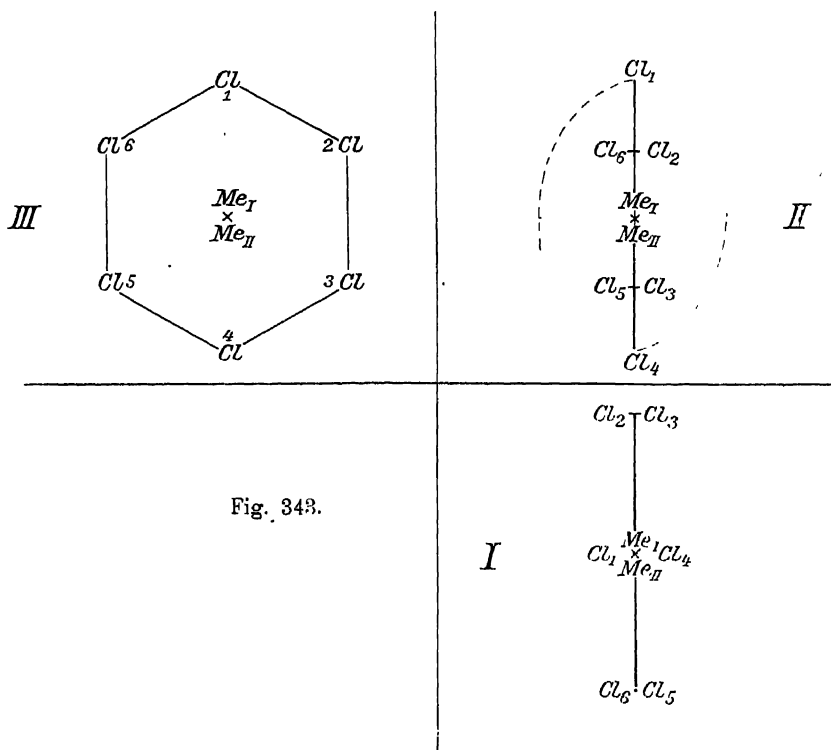



Fig. 343.

Jedes Chloratom hat je fünf seiner sieben Wertigkeiten abgegeben. Es bleiben also nur noch zwei übrig, die normalerweise durch sechs Bis-aquane, oder äquivalente Bis-solvensane, wie Bis-ammoniakan, Bis-pyridinan usw. (Wernersche Koordinationszahl) abgesättigt werden müssen.

Von diesem rein konstruktiven Standpunkt aus wird uns erst — wie das an anderem Orte weiter und breiter ausgeführt werden soll — die „Wernersche Lehre" verständlich, wenn ich hinzufüge, daß ja auch $^1/_2 SO_4$, NO_2, CNS usw. Fig. 346 siebenwertige Gruppen[1]) sind, welche Halogen zu ersetzen vermögen:

Daß sich „Solvensane" zwischen Zentrometalle und die „Chlorole"

[1]) Vierwertige Elemente oder Gruppen können naturgemäß als Glieder eines „. . . . olringes" Oktaeder und Pyramiden nicht bilden. Sie müßten zum mindesten fünfwertig sein.

einschieben können, wodurch sie markiert oder „komplexisch“ werden, ist ohne weiteres klar.

Und noch ein letzter möglicher, extremer Fall ist zu erörtern: Dreht man wiederum Dreieck Cl_3, Cl_4, Cl_5 der Fig. 343, S. 209 um 120° nach rechts, Dreieck Cl_1, Cl_2, Cl_6 nach links aber um 180°, sodaß es in die Ebene Cl_2, Cl_3, Cl_5, Cl_6 fällt, verbindet nun Cl_1 mit Cl_3 und Cl_5, Cl_4 mit Cl_2 und Cl_6 und rückt Me_1, Me_2 auf der senkrecht stehenden Achse nach Cl_4 zu, so erhält man

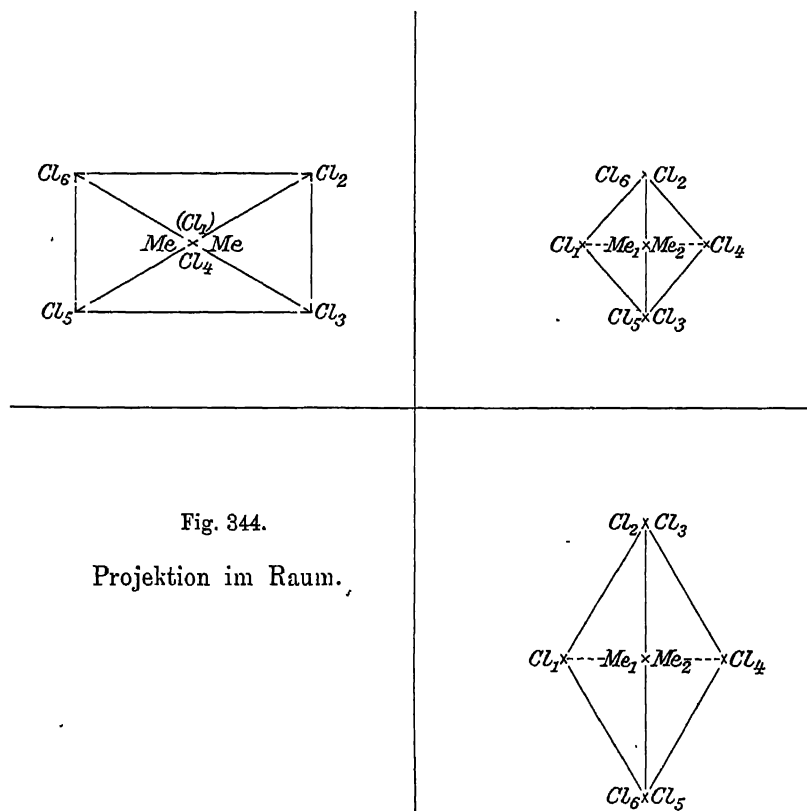



Fig. 344.

Projektion im Raum.

eine Pyramide Fig. 347. Me_1, Me_2 sind wiederum mit ihren restierenden Valenzen an die sechs Chloratome — Schnitt- und Endpunkte der Kristallachsen — gebunden, und da auch hier die letzteren, dem Schema des „Chlorolringes“ entsprechend, unter sich gebunden sind, so bleiben normalerweise auch in diesem Falle je zwei Wertigkeiten übrig, die durch sechs zweiwertige Solvensane abgesättigt werden können. Diese Betrachtungsweise

läßt eine ganze Summe von konstruktiven Besonderheiten voraussehen, die hier nicht von mir erörtert zu werden brauchen.

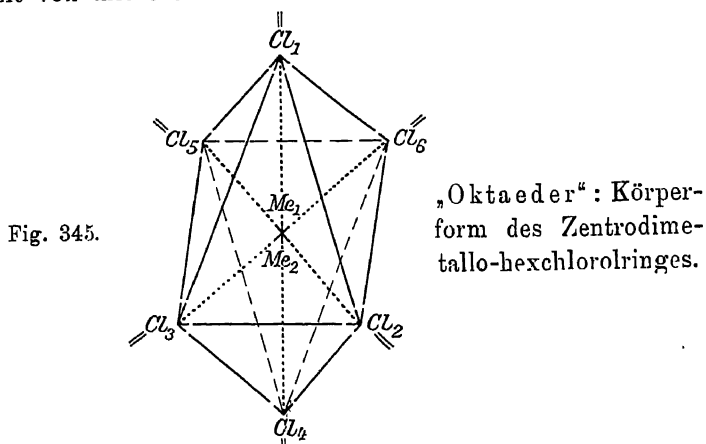
Fig. 345. „Oktaeder": Körperform des Zentrodimetallo-hexchlorolringes.

Aktive „Zentrometallo-hex-olkomplexe" setzen zum mindesten sechswertige Hexolglieder voraus.

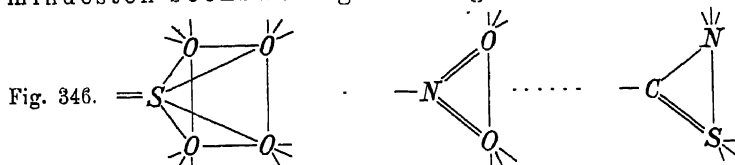
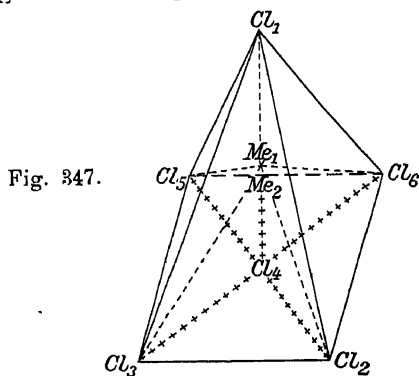
Fig. 346.

So herrscht denn jetzt endlich eine einheitliche Auffassung auf dem großen Gebiete der Gesamtchemie,

Fig. 347.

die fördernd auf die zukünftige weitere, ernste Forschung wirken muß.

Dem Ganzen hänge ich das „revidierte periodische System" an, das auf Vollständigkeit heute noch keinen Anspruch macht.

Tübingen, im Januar 1917.

0	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII. Vierwertige Gruppe: $\overset{IV}{Me}$; $-\underset{I}{\overset{I}{Me}}-\underset{I}{\overset{I}{Me}}-$; $=Me=Me=$; $-Me=Me$						
1. He 3.99	Li 6.94	Be 9.1	B 11.0	C 12.00	N 14.00	O 16.00	F 19.00							
2. Ne 20.2	Na 23	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.07	Ce 35.46							
3. Ar 39.88	K 39.1	Ca 40.07	Se 44.1	Ti 48.1	V 51.00			Cr 52.00	Mn 54.93	Fe 55.84	Ni 58.68	Co 58.47		Cu 63.57
4.		Zn 65.37	Ga 69.9	Ge 72.5	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92							
5. Kr 82.92	Rb 85.45	Sr 87.63	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 93.5	? Mo 96		? Mo 96		Ru 101.7	Rh 102.9	Pd 106.7	Ag 107.88	
6.			In 114.8	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.5	J 126.92							
7. X 130.2	Cs 132.81	Ba 137.37	La 139.0		Ta 181.5	? Wo 184		? Wo 184		Os 190.9	Ir 193.1	Pt 195.3	Au 197.2	Hg 200.4
8.			Tl 204					Pb 207.1	Bi 208					
9.		Ra 226.4		Th 232.4		Ur 238.5								

H ist nicht weniger als dreiwertig, viel eher höherwertiger! VII?

Revidiertes periodisches System der gewöhnlichsten Elemente nach Carl Bülow.